

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

**特許第3848033号  
(P3848033)**

(45) 発行日 平成18年11月22日(2006.11.22)

(24) 登録日 平成18年9月1日(2006.9.1)

(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 0 5 D 5/04

**B 4 1 M 5/52 (2006.01)**

B 4 1 J 3/04 I O I Y

**B 0 5 D 5/04 (2006.01)****B 4 1 J 2/01 (2006.01)**

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平11-363001  
 (22) 出願日 平成11年12月21日(1999.12.21)  
 (65) 公開番号 特開2001-171228(P2001-171228A)  
 (43) 公開日 平成13年6月26日(2001.6.26)  
 審査請求日 平成15年9月22日(2003.9.22)

(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 金子 智  
 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 宮地 宜昌  
 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 川村 大輔

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】

耐水性支持体上にポリマーラテックスと該ポリマーラテックスの固形分に対して50～200重量%の固体微粒子を含有する層を有し、更にその上に気相法シリカと気相法シリカに対し10～40重量%の親水性バインダーを含有する層を有することを特徴とするインクジェット記録材料。

【請求項2】

前記ポリマーラテックスがウレタン系のポリマーラテックスであることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録材料。

【請求項3】

前記ポリマーラテックスと固体微粒子を含有する層が更にカチオン性ポリマーを含有する請求項1または2に記載の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、特にインク吸収容量、印字後の乾燥性及び光沢性に優れたインクジェット記録材料に関する。

【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は、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一般的に知られている。

【0003】

例えば、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60-204390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）を用いたインクジェット記録材料が開示されている。気相法シリカは、一次粒子の平均粒子径が数nm～数十nmの超微粒子であり、高い光沢及び高いインク吸収性が得られるという特徴がある。

【0005】

一方、水溶性ポリマーを主体としたインク受容層を設けた記録材料が多数提案されている。例えば、特開昭60-168651号ではポリビニルアルコールとポリアクリル酸系水溶性高分子の使用が、特開昭60-262685号ではヒドロキシエチルセルロースの使用が、特開昭61-181679号ではカルボキシメチルセルロースとポリエチレンオキサイドの混合物の使用が、特開昭61-193879号では水溶性セルロースとポリビニルピロリドンの混合物の使用が、特開昭62-263084号では特定pHのゼラチン水溶液から形成された受容層が、また特開平1-146784号ではゼラチンと界面活性剤の混合物の使用がそれぞれ提案されている。

【0006】

また近年において、上記した顔料を用いた多孔質（空隙タイプ）のインク受容層と水溶性ポリマーを用いた膨潤タイプのインク受容層との2層構成の記録材料が提案されている。例えば、特開平5-51470号、同平9-323475号公報には、シリカ微粒子やアルミナゾル等からなる空隙層の上に水溶性ポリマーからなる膨潤層を設けた記録材料が記載されており、特開昭61-35275号、同62-196175号公報には、水溶性ポリマーからなるインク保持層の上に疎水性ポリマーからなる微細多孔性のインク透過層を有する記録材料が記載されており、また特開昭62-140878号、同昭62-222887号、同平3-72460号、同平5-50739号、同平7-186521号、同平8-187934号、同平10-29369号、同平10-100397号公報には、水溶性ポリマーからなる層の上に顔料からなる多孔質層を有する記録材料が記載されている。また、下層に親水性バインダーを含有する第1のインク吸収層を有し、上層に気相法シリカを含有する第2のインク吸収層を有するインクジェット記録材料が、特開平11-34481号、同平11-48602号、同平11-48603号公報に記載されている。上記特開平11-48602号公報には、下層に親水性バインダーと固体微粒子を含有することが記載されており、特開平11-48603号公報には、下層にポリマーラテックスと親水性バインダーを含有することが記載されている。

【0007】

しかしながら、上記した記録材料は、インク吸収容量、印字後の乾燥性及び光沢性という重要な性能を同時に十分に満足するものではなかった。特に近年、大型でインク量の多い高速プロッターが普及しており、上記諸性能は益々重要になってきている。

【0008】

また上述したように、一次粒子の平均粒子径が数nm～数十nmの超微粒子である気相法シリカは、空隙層タイプのインク受容層において光沢とインク吸収性が得られやすく、好ましく用いられるが、その反面、超微粒子であるが故に塗布乾燥時にひび割れが生じやす

10

20

30

40

50

いという問題がある。特に、インク受容層が２層構成で、気相法シリカ含有層を上層に有する場合に、顕著にひび割れが発生しやすかった。

#### 【０００９】

また一方、インクジェット記録材料の支持体としては、従来、紙が一般的に用いられていたが、近年、フォトライクの記録材料が要望される中、紙支持体を用いた記録材料は、光沢、質感、耐水性、印字後のコックリング（皺あるいは波打ち）等の問題があり、耐水性支持体、例えば、ポリエステルフィルム等のプラスチック樹脂フィルムや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樹脂ラミネート紙（ポリオレフィン樹脂被覆紙）等が用いられるようになってきた。しかしながら、これらの耐水性支持体は、紙支持体と違ってインクを吸収することができないため、支持体上に設けられたインク受容層のインク吸収性が重要であり、従って、紙支持体の記録材料に比べ、耐水性支持体の記録材料は、多量の顔料を塗布する必要があった。顔料の塗布量を多くすることによって、乾燥時にひび割れが生じやすく品質を著しく低下させた。

10

#### 【００１０】

##### 【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、インク吸収容量が多く、印字後の乾燥性が速く、かつ光沢が高いインクジェット記録材料を提供することにある。更に本発明は、耐水性支持体を用いたフォトライクなインクジェット記録材料を提供することにある。

#### 【００１１】

##### 【課題を解決するための手段】

20

本発明の上記目的は、耐水性支持体上にポリマーラテックスと該ポリマーラテックスの固形分に対して５０～２００重量％の固体微粒子を含有する層を有し、更にその上に気相法シリカと気相法シリカに対し１０～４０重量％の親水性バインダーを含有する層を有す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。

#### 【００１２】

本発明は、高いインク吸収容量と印字後の迅速な乾燥性を得るために、少なくとも２層の構成にした。即ち、上層の気相法シリカ層がすばやくインクを吸収し下層に透過させ、下層のポリマーラテックスと固体微粒子を含有する層がインクを保持する構成にした。本発明は、下層がポリマーラテックスと固体微粒子を含有することによって、高いインク吸収容量を持ち、かつ気相法シリカの欠点であるひび割れの発生を防止することができることを見いだし、これによって気相法シリカの利点である光沢性とインク吸収性（乾燥性）を発現させ、かつインク吸収容量の大きいインクジェット記録材料を実現することができた。

30

#### 【００１３】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明のインクジェット記録材料は、少なくとも２層のインク受容層を有し、下層にポリマーラテックスと固体微粒子を含有する層、上層に気相法シリカを含有する層の構成からなる。その他に、更に下引き層、中間層、保護層、裏塗り層等を有することができる。

#### 【００１４】

40

本発明に用いられる気相法シリカとは、気相法によって合成されたシリカである。合成シリカには、湿式法によるものと乾式法（気相法）によるものがある。通常シリカ微粒子といえば湿式法シリカを指す場合が多い。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μmから10μm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素化合物等がある。

#### 【００１５】

50

本発明に用いられる気相法シリカは、上記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)からアエロジル、トクヤマ(株)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。

【0016】

本発明に用いられる気相法シリカの一次粒子の平均粒径は50nm以下であり、好ましくは5~30nmである。より好ましくは、BET法による比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上(好ましくは $200\sim500\text{ m}^2/\text{g}$ )の気相法シリカである。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。

10

【0017】

気相法シリカの特徴は、一次粒子が網目構造または鎖状につながりあって二次的に凝集した状態で存在することであり、これによって、高いインク吸収性が得られる。また一次粒子径が非常に小さいため、記録材料の上層に用いても高い光沢を維持することができる。

20

【0018】

湿式法によるコロイダルシリカは、一次粒子径は数nm~数十nmと非常に小さいが、一次粒子として孤立して存在するために、塗膜を形成した場合粒子が密な状態で存在するため、インク受容層に用いたとき、光沢は高いが、空隙性が乏しくインク吸収性を低下させる。また、数 $\mu\text{m}$ から10 $\mu\text{m}$ の二次凝集湿式シリカ粒子は、インク吸収性は高いが、光沢を低下させる。アルミナゾルは所望するインク吸収性が得られず、また皮膜形成及び耐水性のため120程度の高温加熱処理を必要とするため、作業性及び支持体の選択性(ポリエチレン樹脂被覆紙はポリエチレン樹脂層が溶融しプリスターを発生させる)の問題がある。

【0019】

上層における気相法シリカの含有量は、 $5\sim20\text{ g}/\text{m}^2$ 程度が適当である。好ましくは $5\sim15\text{ g}/\text{m}^2$ 程度である。下層にポリマーラテックスと固体微粒子とを用いることにより、従来のように気相法シリカを多く含有しなくてもインク吸収容量の増大が図れる。

30

【0020】

本発明において、上層の気相法シリカを含有する層には、皮膜としての特性を維持するためにバインダーを含有することが好ましい。この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、気相法シリカとの結着性が良好な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が好ましく用いられる。

【0021】

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、皮膜形成性及び皮膜脆弱性を改良する観点から平均重合度 $200\sim5000$ 程度のものが好ましく用いられる。

40

【0022】

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4級アンモニウム基をポリビニルアルコールの種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。

【0023】

また、他の親水性バインダーも併用することができるが、ポリビニルアルコールに対して20重量%以下であることが好ましい。気相法シリカと共に用いられる親水性バインダーの量は、気相法シリカに対して、50重量%以下で、好ましくは10~40重量%の範囲である。

50

## 【0024】

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好ましいが、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0.01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10～50重量%の範囲で用いることができる。

## 【0025】

更に、気相法シリカを含有する上層に、親水性バインダーとともに該バインダーの架橋剤を含有するのが好ましい。架橋剤としては写真材料の分野で公知の無機または有機のものが使用できる。例えば、ホルムアルデヒド、グリオキザール、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3288775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3635718号記載の如き反応性のオレフィンをもつ化合物、米国特許第2732316号記載の如きN-メチロール化合物、米国特許第3103437号記載の如きイソシアナート類、米国特許第3017280号、同第2983611号記載の如きアジリジン化合物類、米国特許第3100704号記載の如きカルボジイミド系化合物類、米国特許第3091537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、カリ明ばん、硫酸ジルコニウム、ホウ酸、ホウ砂の如き無機硬膜剤等があり、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。特に、ポリビニルアルコールをバインダーとして用いる場合は、グリオキザール、ホウ酸、ホウ砂が好ましい。架橋剤の添加量は水溶性バインダーに対して0.5重量%以上が好ましく、特に1～40重量%が好ましい。

## 【0026】

本発明において、気相法シリカを含有する上層に、カチオン性ポリマーを含有させることができる。カチオンポリマーとしては、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、ジメチルアミンアンモニアエピクロルヒドリン重縮合物、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。これらのカチオン性ポリマーの使用量は気相法シリカに対して1～10重量%、好ましくは2～7重量%である。

## 【0027】

本発明のインクジェット記録材料は、上記した気相法シリカ含有層の下方（支持体に近い側）にポリマーラテックスと固体微粒子を含有する層を有する。下層のポリマーラテックスとしては、各種ポリマーの水分散体の形態で用いることができる。例えば、アクリル系ポリマー、オレフィン系ポリマー、ウレタン系ポリマー、エステル系ポリマー、アミド系ポリマー、塩化ビニリデン系ポリマー、エポキシ系ポリマー、及びこれらの変性物や共重合体等の水分散体が挙げられる。これらの中でも、アクリル系ポリマー、オレフィン系ポリマー及びウレタン系ポリマーが好ましく、特にウレタン系ポリマーが好ましく用いられる。これらのポリマーラテックスの平均粒径は、0.01～1.0μm程度が適当であり、好ましくは0.05～0.5μmである。

## 【0028】

アクリル系ポリマーとしては、アルキル基、アリール基、アラルキル基、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。

【0029】

オレフィン系ポリマーとしては、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、クロロプレン等が好ましく用いられる。

10

【0030】

ウレタン系ポリマーとしてのポリウレタン樹脂とは、主鎖中にウレタン結合(-NHCOO-)をもつ合成高分子である。ポリウレタン樹脂は、多くの製造メーカーから市販されており、また数多くの特許が開示されている。例えば、星光化学工業(株)製のパールガム、大日本インキ化学工業(株)製のファインテックス、ホンディック、ハイドランHW、パテラコールIJシリーズ、第一工業薬品(株)製のF-8000、武田薬品工業(株)製のタケラックW、三洋化成工業(株)製のパーマリン、バイエル社製のインブラレール等があり、特許公開公報としては、特開平9-104160号、同平10-86505号、同平10-181189号、同平10-182962号、同平10-226985号、同平11-216945号、同平11-254809号公報等に記載されているポリウレタン樹脂が挙げられる。

20

【0031】

本発明に用いられるポリウレタン樹脂は、より具体的には、ポリイソシアネート化合物と2個以上の水酸基を有するポリオールとの付加重合物である。ポリウレタンの形成に有用なポリイソシアネートとしては、1,2-ジイソシアネートエタン、1,3-ジイソシアネートプロパン、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、1,3-シクロヘキシレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート等が挙げられる。

30

【0032】

また、2個以上の水酸基を有するポリオールの適切なものとして、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、プロピレングリコール等のジオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、ヘキサントリオール、グリセリン等のトリオール、マンニトール、ソルビトール等のヘキサオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリエーテルポリオール等が挙げられる。また、ポリカーボネートポリオールを用いることができ、例えば、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール等のグリコールとジフェニルカーボネート、ホスゲンとの反応によって得られる化合物が挙げられる。

40

【0033】

本発明に用いられるポリウレタン樹脂は、アニオン性、ノニオン性、カチオン性があるが、好ましくはノニオン性またはカチオン性ポリウレタン樹脂である。特に好ましくはカチオン性ポリウレタン樹脂である。カチオン性ポリウレタンは、例えば、ウレタン樹脂の分子鎖に第4級アンモニウム基を導入することによってカチオン化したものが挙げられる。例えば、特開平10-86505号、同平11-20304号公報等に記載されている。

【0034】

50

また、特開平10-182962号公報に記載されているポリアルキレンオキサイドを含有するポリウレタン樹脂も好ましく用いることができる。

【0035】

下層におけるポリマーラテックスの含有量は、 $1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 程度が適当であり、 $1 \sim 7 \text{ g/m}^2$ 程度が好ましい。

【0036】

下層に用いられる固体微粒子としては、無機及び有機の微粒子が挙げられる。無機微粒子としては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、タルク、シリカ等、有機微粒子としては、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル類、ポリメタクリル酸エステル類、ポリエチレン、ポリプロピレン、尿素樹脂、メラミン樹脂等が挙げられる。これらの中でも、無機微粒子が好ましく、特に平均粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ 微粒子が好ましい。より好ましくは、前述した気相法シリカである。下層の固体微粒子として、気相法シリカを用いることによって、光沢、インク吸収性、ひび割れに有利である。

10

【0037】

下層における固体微粒子の含有量は、ポリマーラテックスに対して $30 \sim 300$ 重量%が好ましく、特に $50 \sim 200$ 重量%が好ましい。

【0038】

更に、下層には、上記したようなカチオン性ポリマーを用いるのが好ましい。添加量は、 $0.1 \sim 3 \text{ g/m}^2$ の範囲が適当である。

【0039】

本発明において、気相法シリカを含有する上層、またはポリマーラテックスを含有する下層には、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としては、カチオン系、ノニオン系、ベタイン系が好ましい。また低分子のものでも高分子のものでもよい。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 $100 \text{ g}$ に対して $0.001 \text{ g} \sim 5 \text{ g}$ が好ましく、より好ましくは $0.01 \sim 3 \text{ g}$ である。

20

【0040】

本発明において、上層または下層には、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。

【0041】

本発明に於いて、下層と上層を同時重層塗布してもよいし、また下層を塗布乾燥後上層を塗布乾燥してもよい。その場合の塗布方法は、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、スライドブレード方式、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。本発明において好ましくは、同時重層塗布することである。同時重層塗布することによって、単層での逐次塗布に比べて、光沢が著しく向上する。

30

【0042】

本発明に用いられる耐水性支持体としては、透明な支持体も不透明な支持体も用いることができる。透明な支持体としては、従来公知のものがいずれも使用でき、例えばポリエステル樹脂、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、セルロイド等のフィルムもしくは板およびガラス板等が挙げられ、これらの中でもポリエチレンテレフタレートからなるフィルムが好ましく用いられる。

40

【0043】

不透明な耐水性支持体としては、合成紙、樹脂被覆紙、顔料入り不透明フィルム、発砲フィルム等の従来公知のものがいずれも使用できる。光沢、平滑性、手触り感及び高級感の点から写真用支持体として用いられているポリオレフィン樹脂被覆紙がより好ましい。

【0044】

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

50

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。

【００４５】

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。

【００４６】

また、原紙の厚味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  $30 \sim 250 \text{ g/m}^2$  が好ましい。

10

【００４７】

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およ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。

【００４８】

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

20

【００４９】

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、被覆樹脂層の厚味としては特に制限はないが、一般に  $5 \sim 50 \mu\text{m}$  の厚味に表面または表裏両面にコーティングされる。

30

40

【００５０】

本発明における支持体には帯電防止性、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、有機帯電防止剤、親水性バインダー、ラテックス、硬化剤、顔料、界面活性剤などを適宜組み合わせる含有せしめることができる。

【００５１】

【実施例】

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。

【００５２】

50



## 実施例 1

支持体として、LBKP(50部)とLBSP(50部)のパルプ配合からなる $120\text{ g/m}^2$ 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 $25\text{ g/m}^2$ 塗布し、裏面に高密ポリエチレン(50部)と低密度ポリエチレン(50部)からなる樹脂組成物を $25\text{ g/m}^2$ 塗布してなる樹脂被覆紙を用意した。

## 【0053】

上記支持体上に、下記の下層と上層をスライドビード塗布方式で同時重層塗布し、乾燥して各種インクジェット記録シートを作成した。下層塗布液は、ポリマーの濃度が8重量%になるように塗布液を調整し、上層塗布液はシリカ微粒子の濃度が10重量%になるように塗布液を調整した。

10

## 【0054】

<下層>

ポリマー	$2\text{ g/m}^2$
固体微粒子(気相法シリカ、アエロジル平均一次粒子径7nm)	$X\text{ g/m}^2$
カチオン性ポリマー	$1\text{ g/m}^2$
(ジメチルアミンアンモニアエピクロルヒドリン重縮合物、(株)センカ製のパピオゲンP-105)	

両性界面活性剤	$0.2\text{ g/m}^2$
(日本サーファクタント製、SWAM AM-2150)	

20

## 【0055】

<上層>

シリカ微粒子	$10\text{ g/m}^2$
カチオン性ポリマー	$0.4\text{ g/m}^2$
(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、第一工業製薬(株)製のシャロールDC902P)	
ポリビニルアルコール	$3\text{ g/m}^2$
(ケン化度88%、平均重合度3500)	

ほう酸	$0.6\text{ g/m}^2$
両性界面活性剤	$0.2\text{ g/m}^2$
(日本サーファクタント製、SWAM AM-2150)	

30

## 【0056】

上記下層のポリマー種類及び固体微粒子の含有量( $X\text{ g/m}^2$ )、ならびに上層のシリカ微粒子の種類を表1のように変えて各種インクジェット記録シートを作成した。

## 【0057】

## 【表1】

記録シート	下 層 ポリマー種類	層 固体微粒子含有量	上 層 シリカ微粒子種類	備考
1	PVA	3	気相法シリカ	比較
2	ゼラチン	3	気相法シリカ	比較
3	ポリマーラテックス1	0	気相法シリカ	比較
4	ポリマーラテックス1	3	気相法シリカ	本発明
5	ポリマーラテックス2	3	気相法シリカ	本発明
6	ポリマーラテックス2	3	湿式コロイダルシリカ	比較
7	ポリマーラテックス2	3	2 $\mu$ m湿式シリカ	比較

表1中、

PVA：ポリビニルアルコール：ケシ化度88%、平均重合度3500

ポリマーラテックス1：ポリアクリレートラテックス：スチレン/メタクリル酸グリシジル/アクリル酸ブチル(20/40/40)

ポリマーラテックス2：ポリウレタン樹脂エマルジョン1：カチオン性ポリウレタン（大日本インキ化学工業製の  
ハテラコールIJ21）

気相法シリカ：アエロゾル、平均一次粒子径7nm、比表面積300m<sup>2</sup>/g

湿式コロイダルシリカ：平均一次粒子径10～15nm

#### 【0058】

更に比較例として、記録シート5の下層を上層に、上層を下層に逆転して塗布したものを記録シート8、気相法シリカを含有する上層を塗布量を2倍にして上層のみの単一層塗布した記録シート9、ポリウレタン樹脂エマルジョンを含有する下層を塗布量を3倍にして下層のみの単一層塗布とした記録シート10を作成した。これらの10種類の記録シートについて、インクジェットプロッター（ENCAD社製のNovajet-PR042e、GSインキ）を用いて、インク吸収容量、乾燥性、光沢度を下記の方法で試験した。結果を表2に示す。

#### 【0059】

<インク吸収容量>

Y、M、C、Kの混色で印字したときのインクの溢れの状態を目視で観察し、下記の基準で評価した。

：各インク100%（合計400%）で印字しても全く溢れない。

：合計400%での印字で僅かに溢れるが、合計300%での印字は問題なし。

：合計300%の印字で僅かに溢れる。

×：合計300%の印字でかなり溢れる。

#### 【0060】

<乾燥性>

上記条件で印字（合計300%印字）し、一定時間経過後、普通紙を重ねて放置し、インクが普通紙に転写しなくなるまでの時間を測定し以下の基準で評価した。

：2分以内

：2～4分

：4～6分

10

20

30

40

50

×：6分以上

【0061】

<光沢度>

未プリントのインクジェット記録シート表面の光沢を目視で判定した。

：光沢が非常に高く良好。

：光沢がやや劣る。

×：光沢が低い。

【0062】

<ひび割れ>

塗布面を目視で観察し、ひび割れ状態を以下の基準で評価した。

：全くひび割れなし。

：僅かにひび割れが認められる。

×：明らかにひび割れが分かる。

【0063】

【表2】

記録シート	インク吸収容量	乾燥性	光沢	ひび割れ	備考
1	△	○	△	×	比較
2	△	○	△	×	比較
3	△	○	△	×	比較
4	○	◎	○	○	本発明
5	◎	◎	○	○	本発明
6	×	×	○	○	比較
7	○	○	×	○	比較
8	△	×	○	○	比較
9	△	○	○	×	比較
10	○	×	△	○	比較

【0064】

【発明の効果】

本発明によれば、インク吸収容量、乾燥性及び光沢性という諸性能を同時に満足させ、かつ気相法シリカの課題であるひび割れを防止した記録材料が得られる。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平06-227114(JP,A)  
特開平11-020302(JP,A)  
特開平11-301096(JP,A)  
特開平11-321079(JP,A)  
特開平11-321080(JP,A)  
国際公開第99/064248(WO,A1)  
特開平11-348409(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41M 5/00

B41M 5/50

B41M 5/52