

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-246805

(P2005-246805A)

(43) 公開日 平成17年9月15日(2005.9.15)

(51) Int.Cl.⁷

B 4 1 M 5/00

B 4 1 J 2/01

F I

B 4 1 M 5/00

B 4 1 J 3/04

B

1 O 1 Y

テーマコード (参考)

2 C 0 5 6

2 H 0 8 6

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2004-61207 (P2004-61207)

(22) 出願日 平成16年3月4日 (2004.3.4)

(71) 出願人 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 織田 秀次

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

Fターム(参考) 2C056 EA04 FC06

2H086 BA12 BA15 BA21 BA33 BA41

BA44 BA45

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録材料

(57) 【要約】

【課題】 インク吸収性が高く、マット系印刷用紙調の光沢感の低い画像が得られるインクジェット記録材料を提供することにある。

【解決手段】 天然パルプを主成分とする紙支持体上に、平均粒径が1～5 μmの無機顔料を主体に含有する少なくとも1層のインク受理層を有し、該インク受理層の上に無機顔料としてアルミナもしくはアルミナ水和物を含有する最上層を有するインクジェット記録材料であって、該最上層の無機顔料の90質量%以上がアルミナおよび／またはアルミナ水和物からなり、かつ該最上層の塗工量が1～5 g/m²であり、かつ該最上層表面のJ I S-P-8 1 4 2に規定された75度鏡面光沢度が20より大きく、35%以下であることを特徴とするインクジェット記録材料。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

天然パルプを主成分とする紙支持体上に、平均粒径が $1 \sim 5 \mu\text{m}$ の無機顔料を主体に含有する少なくとも 1 層のインク受理層を有し、該インク受理層の上に無機顔料としてアルミナもしくはアルミナ水和物を含有する最上層を有するインクジェット記録材料であって、該最上層の無機顔料の 90 質量%以上がアルミナおよび／またはアルミナ水和物からなり、かつ該最上層の塗工量が $1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ であり、かつ該最上層表面の J I S - P - 8 1 4 2 に規定された 75 度鏡面光沢度が 20 % より大きく、35 % 以下であることを特徴とするインクジェット記録材料。

【請求項 2】

前記紙支持体のインク受理層を設ける面のベック平滑度が 30 秒以上である請求項 1 に記載のインクジェット記録材料。

【請求項 3】

前記最上層が更にアルカリ土類金属の水溶性塩を含有する請求項 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】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インクジェット記録材料に関するものであり、さらに詳しくはインク吸収性及び印字濃度が高く、かつマット系印刷用紙調の光沢感の低いインクジェット記録材料に関するものである。

【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親水性バインダーからなる多孔質のインク受理層を設けてなる記録材料が一般に知られている。

【0003】

天然パルプを主成分とする紙支持体上に無機顔料からなる多孔質のインク受理層を設けた記録材料は、高いインク吸収性が得られるという特長があるが、その反面、高い光沢が得られない。一方、フォトライクな高い光沢が得られる記録材料としてポリオレフィン樹脂被覆紙に平均粒径が $1 \mu\text{m}$ より小さい無機微粒子を含有するインク受理層を設けた記録材料が知られているが、コストやインク吸収容量の点に課題を残している。

【0004】

従って、天然パルプを主成分とする紙支持体上に無機顔料からなるインク受理層を設け、該インク受理層の上にアルミナやコロイダルシリカを含有する光沢発現層を有するインクジェット記録材料が提案されている（特許文献 1、2 参照。）。

【0005】

上記したように一般的には高い光沢が要望されているが、一方では、マット系印刷用紙調の光沢感の低い画像が得られる記録材料の要求もある。このような記録材料を得るには、光沢を低く抑え、かつ印字濃度を高くしなければならないが、通常光沢度が低くなると印字濃度も低下する傾向にある。

【0006】

また近年、インクジェット記録用のインクとして、水溶性の染料からなるインク（染料インク）と着色顔料からなる水性インク（顔料インク）が用いられているが、特に顔料インクに対して高い印字濃度が得られず、マット系印刷用紙調の画像を再現できる記録材料はなかった。

【特許文献 1】特開平 7 - 1 0 1 1 4 2 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 1 - 9 6 9 0 8 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【0007】

従って、本発明の目的は、インク吸収性が高く、マット系印刷用紙の光沢感の低い画像が得られるインクジェット記録材料を提供することにある。特に顔料インクに対して上記の特性が十分に満足できる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】

【0008】

本発明の上記目的は、以下のインクジェット記録材料により達成された。本発明は、天然パルプを主成分とする紙支持体上に、平均粒径が $1 \sim 5 \mu\text{m}$ の無機顔料を主体に含有する少なくとも1層のインク受理層を有し、該インク受理層の上に無機顔料としてアルミナもしくはアルミナ水和物を含有する最上層を有するインクジェット記録材料であって、該最上層の無機顔料の90質量%以上がアルミナおよび／またはアルミナ水和物からなり、かつ該最上層の塗工量が $1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ であり、かつ該最上層表面のJIS-P-8142に規定された75度鏡面光沢度が20より大きく、35%以下であるインクジェット記録材料である。

【0009】

前記インクジェット記録材料で、紙支持体のインク受理層を設ける面のベック平滑度が30秒以上であると好ましい。

【0010】

前記インクジェット記録材料で、最上層が更にアルカリ土類金属の水溶性塩を含有すると好ましい。

【発明の効果】

【0011】

本発明のインクジェット記録材料によれば、インク吸収性が高く、マット系印刷用紙調の画像が得られる。特に顔料インクに好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の紙支持体に使用される天然パルプとしては、広葉樹漂白サルファイトパルプ（LBS P）、広葉樹漂白クラフトパルプ（LBK P）、針葉樹漂白サルファイトパルプ（NBS P）、針葉樹漂白クラフトパルプ（NBK P）などが有利に用いられる。また、必要に応じて、木材パルプ以外に、非木材パルプ、合成パルプ、合成繊維或いは再生パルプなどを用いてもよい。

【0013】

パルプは抄紙適性、ならびに、強度、平滑性、地合の均一性等といった紙支持体の諸特性等を向上させるため、ダブルディスクリファイナー等の叩解機により叩解されるのが通常である。

【0014】

叩解されたパルプスラリーは、長網抄紙機、ツインワイヤー抄紙機、または、丸網抄紙機等の抄紙機により抄紙される。この際、分散助剤、乾燥紙力増強剤、填料、サイズ剤、定着剤等の諸添加物は必要に応じて添加することが可能である。更に、必要であればpH調節剤、染料、有色顔料、および蛍光増白剤等も添加することが可能である。

【0015】

抄造された原紙に、澱粉、ポリビニルアルコールなどでのサイズプレスやアンカーコート層を設けることができる。このようにして製造された紙支持体に直接にインク受理層を設けても良いが、予め支持体表面を平滑化する目的で、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダーなどのカレンダー処理を施すのが好ましい。

【0016】

本発明に用いられる紙支持体のインク受理層を塗設する面は、平滑であるのが好ましく、ベック平滑度が30秒以上が好ましく、50秒以上がより好ましく、特に100秒以上が好ましい。上限は800秒程度である。これらのベック平滑度を得るには上述したようにカレンダー処理するのが好ましい。紙支持体のインク受理層を塗設する面の平滑性を上

10

20

30

40

50

げることによって、最上層の塗工量が少ない $1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ の範囲であっても、特に顔料インクの印字濃度を高くすることができるので好ましい。

【0017】

上記したベック平滑度は、JIS-P-8119「紙及び板紙のベック試験器による平滑度試験方法」により求めた、 10 ml の空気が通過するのに要する時間である。この時間が大きいほど平滑性は高くなる。

【0018】

本発明は、上記した紙支持体上に平均粒径 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ の無機顔料を主体に含有するインク受理層を少なくとも1層有する。ここで主体とは50質量%以上含有することであり、無機顔料は、インク受理層の全固形分に対して50～90質量%の範囲で含有させるのが好ましい。 10

【0019】

インク受理層に用いられる無機顔料の平均粒径が $1 \mu\text{m}$ より小さいと染料インクでのインク吸収性が悪くなる。また無機顔料の平均粒径が $5 \mu\text{m}$ より大きくなると、マット系印刷用紙調の風合いが得られないという不都合が生じる。

【0020】

インク受理層の塗工量（本発明において塗工量とは乾燥塗工量を意味する）は、 5 g/m^2 以上が好ましく、特に $7 \sim 20 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。記録材料にマット系印刷用紙調の風合いを持たせるためには、平均粒径が $1 \sim 5 \mu\text{m}$ の無機顔料を主体に含有するインク受理層の塗工量を $7 \sim 20 \text{ g/m}^2$ の範囲に設定するのが好ましく、この塗工量の範囲は、インク受理層の被膜強度を保つ上において好ましく、また、記録材料のインク吸収性を高める上で好ましい。 20

【0021】

インク受理層に用いられる無機顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、合成シリカ、水酸化マグネシウムなど挙げられる。これらの中でも合成シリカ等の多孔性顔料は好ましく用いられる。

【0022】

インク受理層には無機顔料とともにバインダーを用いるのが好ましい。バインダーの含有量は、無機顔料に対して5～50質量%の範囲が好ましい。バインダーとしては、酸化澱粉、エーテル化澱粉、リン酸エステル化澱粉などの澱粉誘導体；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などのセルロース誘導体；カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、ポリビニルアルコールまたはその誘導体；ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸樹脂、スチレンーブタジエン共重合体、メチルメタクリレートーブタジエン共重合体などの共役ジエン系共重合体ラテックス；アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの重合体または共重合体などのアクリル系重合体などのアクリル系重合体ラテックス；エチレン酢酸ビニル共重合体などのビニル系重合体ラテックス；或はこれら各種重合体のカルボキシ基などの官能基含有単量体による官能基変性重合体ラテックス；メラミン樹脂、尿素樹脂などの熱硬化合成樹脂などの水性接着剤；ポリメチルメタクリレートなど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または共重合体樹脂；ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルブチラール、アルキッド樹脂などの合成樹脂系接着剤などを挙げることができる。 30 40

【0023】

上記したバインダーの中でも、ポリビニルアルコールが好ましく用いられ、ポリビニルアルコールの中でも特にシラノール変性ポリビニルアルコールが好ましく用いられる。

【0024】

インク受理層には、更にカチオン性ポリマーを含有するのが好ましい。カチオン性ポリマーとしては、例えば、分子内に1～3級アミン、4級アンモニウム塩を有する高分子で、具体的には、ポリエチレンポリアミンやポリプロピレンポリアミンなどのポリアルキレ 50

ンポリアミン類またはその誘導体、2級アミン、3級アミン、4級アンモニウム塩を有するアクリル樹脂、ポリビニルアミン、ポリビニルアミジン類、ジシアンジアミドーホルマリン重縮合物に代表されるジシアン系カチオン樹脂、ジシアンジアミドージエチレントリアミン重縮合物に代表されるポリアミン系カチオン樹脂、エピクロロヒドリンージメチルアミン付加重合物、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、ジアリルアミン塩重合物、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、アリルアミン塩の重合物、ジアルキルアミノエチル（メタ）アクリレート4級塩重合物、アクリルアミドージアリルアミン塩共重合物、ポリビニルアルコールーカチオンモノマーグラフト重合物等が挙げられる。

【0025】

本発明の記録材料は、前述したインク受理層の上に、無機顔料としてアルミナあるいはアルミナ水和物を含有する最上層を有する。最上層におけるアルミナおよび／またはアルミナ水和物の含有量（アルミナとアルミナ水和物を併用する場合は両者の合計の含有量）は、該最上層の無機顔料の90質量%以上である。好ましくは95～100質量%である。アルミナあるいはアルミナ水和物の含有量を無機顔料に対して90%質量以上にすることによって、最上層の塗工量が少ない範囲1～5 g/m²であっても高い印字濃度が得られる。特に顔料インクでの印字濃度アップに有効である。

【0026】

最上層の塗工量が5 g/m²より多くなると、光沢が高くなりすぎて本発明が目的とするマット系印刷用紙調の記録材料が得られず、またアルミナおよび／またはアルミナ水和物を主体とする最上層の塗工量が多くなるとインク吸収性の面で不利な方向になる。最上層の塗工量が1 g/m²より少ないと印字濃度が低くなり、その結果本発明が目的とするマット系印刷用紙調の画像が得られない。

【0027】

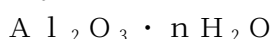
本発明の記録材料の最上層面のJIS-P-8741で規定される75度鏡面光沢度は20より大きく、35%以下の範囲内である。光沢度が35%を超えると光沢感が高くなりマット系印刷用紙調の風合いが得られず、光沢度が20%以下になると光沢感が低くすぎてマット系印刷用紙調の風合いが得られない。光沢度の更に好ましい範囲は、20%より大きく、30%以下である。

【0028】

通常、光沢度を低く抑えると印字濃度が低くなる傾向であるが、本発明のインク受理層と最上層の構成を採用することによって、低い光沢度で高い印字濃度を満足させることができる。

【0029】

本発明において最上層に含有するアルミナ水和物は、下記の一般式により表すことができる。



【0030】

アルミナ水和物は組成や結晶形態の違いにより、ジプサイト、バイアライト、ノルストランダイト、ベーマイト、ベーマイトゲル（擬ベーマイト）、ジアスポア、無定形非晶質等に分類される。中でも、上記の式中、nの値が1である場合はベーマイト構造のアルミナ水和物を表し、nが1を越え3未満である場合は擬ベーマイト構造のアルミナ水和物を表し、nが3以上では非晶質構造のアルミナ水和物を表す。

【0031】

本発明に用いられるアルミナ水和物の形状は、平板状、繊維状、針状、球状、棒状等のいずれでもよく、インク吸収性の観点から好ましい形状は平板状である。平板状のアルミナ水和物は、平均アスペクト比3～8が好ましく、より好ましくはアスペクト比が3～6の範囲である。アスペクト比は、粒子の「厚さ」に対する「直径」の比で表される。ここで粒子の直径とは、アルミナ水和物を電子顕微鏡で観察したときの粒子の投影面積に等しい円の直径を表す。

10

20

30

40

50

【0032】

本発明に用いられるアルミナ水和物は、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、アルミン酸塩の加水分解等公知の方法によって製造することができる。また、アルミナ水和物の粒子径、細孔径、細孔容積、比表面積等の物性は、析出温度、熟成温度、熟成時間、液のpH、液の濃度、共存化合物等の条件によって制御することができる。

【0033】

アルコキシドからアルミナ水和物を得る方法としては、特開昭57-88074号公報、同62-56321号公報、特開平4-275917号公報、同6-64918号公報、同7-10535号公報、同7-267633号公報、米国特許第2,656,321号明細書等にアルミニウムアルコキシドを加水分解する方法として開示されている。これらのアルミニウムアルコキシドとしてはイソプロポキシド、2-ブトキシド等が挙げられる。

【0034】

また、特開昭54-116398号公報、同55-23034号公報、同55-27824号公報、同56-120508号公報には、アルミニウムの無機塩またはその水和物を原料として使用する方法が開示されている。原料としては、例えば塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、アンモニウムミョウバン、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、水酸化アルミニウム等の無機塩およびその水和物を挙げることができる。

【0035】

更に別の方法として、特開昭56-120508号公報に記載されている。pHを酸性側乃至塩基性側に交互に変動させ、アルミナ水和物の結晶を成長させる方法、特公平4-33728号公報に記載されている。アルミニウムの無機塩から得られるアルミナ水和物と、バイヤー法で得られるアルミナとを混合し、アルミナを再水和する方法もある。

【0036】

本発明のインクジェット記録材料には、市販のアルミナ水和物も好適に用いることができる。以下にその一例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、アルミナ水和物としては、カタロイドAS-1、カタロイドAS-2、カタロイドAS-3（以上、触媒化学工業製）、アルミナゾル100、アルミナゾル200、アルミナゾル520（以上、日産化学工業製）、M-200（以上、水澤化学工業製）、アルミゾル10、アルミゾル20、アルミゾル132、アルミゾル132S、アルミゾルSH5、アルミゾルCSA55、アルミゾルSV102、アルミゾルSB52（以上、川研ファインケミカル製）などを挙げることができる。

【0037】

本発明において用いられる酸化アルミニウム（アルミナ）は、 γ 型結晶である γ 型アルミナ微粒子が好ましく用いられる。 γ 型結晶は結晶学的に分類すると、さらに γ グループと δ グループに分けることができる。 δ グループの結晶形態を有する微粒子の方が好ましい。

【0038】

γ 型アルミナ微粒子は、市販品として、 δ グループに属する酸化アルミニウムC（日本アエロジル（株）製）、 γ グループに属するAKP-G015（住友化学（株）製）などとして入手できる。

【0039】

最上層には、アルミナおよび／またはアルミナ水和物とともにバインダーを用いるのが好ましい。バインダーとしては、例えば、水溶性高分子化合物としてはメチルセルロース、メチルヒドロキシエチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、及びヒドロキシエチルセルロース等のセルロース系接着剤、澱粉及びその変性物、ゼラチン及びその変性物、カゼイン、プルラン、アラビアゴム、及びアルブミン等の天然高分子樹脂またはこれらの誘導体、ポリビニルアルコール及びその変性物、スチレン-ブタジエン共重合

10

20

30

40

50

体、スチレンーアクリル共重合体、メチルメタクリレートーブタジエン共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体等のラテックスやエマルジョン類、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン等のビニルポリマー、ポリエチレンイミン、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、及び無水マレイン酸またはその共重合体等を挙げられる。これらのバインダーの中でも好ましくは、ポリビニルアルコールである。

【0040】

最上層において、バインダーは無機顔料に対して、5～40質量%の範囲で含有させるのが好ましい。

【0041】

最上層には、更にアルカリ土類金属の水溶性塩を含有するのが好ましい。アルミナおよび／またはアルミナ水和物と組み合わせてアルカリ土類金属の水溶性塩を含有することによって、最上層の少ない塗工量でも印字濃度アップに有効である。 10

【0042】

上記したアルカリ土類金属としては、カルシウム、マグネシウム、バリウムが好ましく、特にマグネシウムが好ましい。水溶性金属塩の陰イオンとしては、硫酸イオン、塩素イオン、チオ硫酸イオン、硝酸イオン、酢酸イオンが好ましい。

【0043】

上記したアルカリ土類金属の水溶性塩の最上層への添加量は、記録材料1平方メートル当たり0.001～1gの範囲が好ましい。

【0044】

また、最上層にはカチオン性ポリマーを更に組み合わせて含有させるのが好ましい。これによって更に印字濃度が向上する。カチオン性ポリマーとしては、例えば、分子内に1～3級アミン、4級アンモニウム塩を有する高分子で、具体的には、ポリエチレンポリアミンやポリプロピレンポリアミンなどのポリアルキレンポリアミン類またはその誘導体、2級アミン、3級アミン、4級アンモニウム塩を有するアクリル樹脂、ポリビニルアミン、ポリビニルアミジン類、ジシアンジアミドーホルマリン重縮合物に代表されるジシアン系カチオン樹脂、ジシアンジアミドージエチレントリアミン重縮合物に代表されるポリアミン系カチオン樹脂、エピクロロヒドリンージメチルアミン付加重合物、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、ジアリルアミン塩重合物、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、アリルアミン塩の重合物、ジアルキルアミノエチル（メタ）アクリレート4級塩重合物、アクリルアミドージアリルアミン塩共重合体、ポリビニルアルコールーカチオンモノマーグラフト重合物等が挙げられる。これらのカチオン性ポリマーの質量平均分子量は3千～5万の範囲が好ましい。最上層におけるカチオン性ポリマーの添加量は、記録材料1平方メートル当たり0.002～1.5gの範囲が好ましい。 20 30

【0045】

本発明において、インク受理層及び最上層には、添加剤として、顔料分散剤、増粘剤、流動性改良剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防バイ剤、耐水化剤などを適宜配合することもできる。

【0046】

本発明において、インク受理層及び最上層の塗工液を塗布する方法は、スライドビード塗布、カーテン塗布、ストラドホッパー塗布、エクストルージョン塗布、ロール塗布、エアナイフ塗布、グラビア塗布、ロッドバー塗布等の各種塗布方法を採用することができる。 40

【0047】

本発明の紙支持体のインク受理層を塗設する面は、カレンダー処理を施して平滑にすることは印字濃度を高くする上で好ましいが、インク受理層あるいは最上層を塗設した後にカレンダー処理やキャスト処理を施すと光沢が高くなり過ぎて、本発明が目的とするマット系印刷用紙調の記録材料は得られにくくなり、また、カレンダー処理やキャスト処理は、インク吸収性を低下させる方向に働くので、本発明においてはこれらの処理は施さないのが好ましい。但し、表面光沢度を20より大きく、35%以下の範囲に保つ範囲で軽く 50

カレンダー処理してもよい。

【0048】

本発明のインクジェット記録材料は、染料インク及び顔料インクの両方のインクに対して、本発明が目的とする高いインク吸収性と高い印字濃度が達成でき、その結果マット系印刷用紙調の光沢感の低い画像が得られる。特に、顔料インクを用いた場合、マット系印刷用紙調で印字濃度が高い画像を得るのは難しかったが、本発明はこの課題を解決したのであり、極めて有意義な技術である。以下に顔料インクについて説明する。

【0049】

本発明の記録材料に印字するのに使用する顔料インクとしては、水性顔料インクが好ましく、従来公知の有機および無機顔料を分散剤、界面活性剤等各種助剤と共に水中に分散したものである。従来公知の有機及び無機顔料としては、例えばアゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料等のアゾ顔料や、フタロシアニン顔料、ペリレン及びペリレン顔料、アントラキノ顔料、キナクリドン顔料、ジオキササンジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロニ顔料等の多環式顔料や、塩基性染料型レーキ、酸性染料型レーキ等の染料レーキや、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、昼光蛍光顔料等の有機顔料、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法などの手法により製造されたカーボンブラック等の無機顔料が挙げられる。

【0050】

好適なものとしては、黄色系顔料としては、ダイニチファーストイエローG（商品名、大日精化工業（株）製、C. I. ピグメントイエロー1）、ダイニチファーストイエローGR（商品名、大日精化工業（株）製、C. I. ピグメントイエロー2）、ダイニチファーストイエロー10G（商品名、大日精化工業（株）製、C. I. ピグメントイエロー3）、モノライトファーストイエロー5G（商品名、インペリアルケミカルインダストリーズ製、C. I. ピグメントイエロー4）、サンヨウファーストイエロー5G（商品名、山陽色素（株）製、C. I. ピグメントイエロー5）、ダイニチファーストイエロー3G（商品名、大日精化工業（株）製、C. I. ピグメントイエロー6）、サンヨウファーストイエローR（商品名、山陽色素（株）製、C. I. ピグメントイエロー10）、サンヨウベンジジンイエローB（商品名、山陽色素（株）製、C. I. ピグメントイエロー12）、山陽ライトファーストベンジジンイエローR（商品名、山陽色素（株）製、C. I. ピグメントイエロー13）、スミトモイエローG（商品名、住友化学工業（株）製、C. I. ピグメントイエロー14）、2600ベンジジンイエロー（商品名、大日精化工業（株）製、C. I. ピグメントイエロー15）、シミュラーファーストイエロー8GR（商品名、大日本インキ化学工業（株）製、C. I. ピグメントイエロー17）、クロモフタールイエロー8GN（商品名、チバガイギー製、C. I. ピグメントイエロー128）、クロモフタールイエロー6G（商品名、チバガイギー製、C. I. ピグメントイエロー94）、クロモフタールイエロー3G（商品名、チバガイギー製、C. I. ピグメントイエロー93）、クロモフタールイエローGR（商品名、チバガイギー製、C. I. ピグメントイエロー95）、カヤセットイエローE-AR（商品名、日本化薬（株）製、ピグメントイエロー147）、クロモフタールイエローAGR（商品名、チバガイギー製、C. I. ピグメントイエロー147）、クロモフタールイエロー2RLTS（商品名、チバガイギー製、C. I. ピグメントイエロー110）、イルガジンイエロー2GLTE（商品名、チバガイギー製、C. I. ピグメントイエロー109）、イルガジンイエロー2RLT（商品名、チバガイギー製、C. I. ピグメントイエロー110）、イルガジンイエローRR LTN（商品名、チバガイギー製、C. I. ピグメントイエロー110）、イルガライトイエローF4G（商品名、チバガイギー製、C. I. ピグメントイエロー111）、イルガライトイエローBRM（商品名、チバガイギー製、C. I. ピグメントイエロー14）、マイクロリースイエロー3G-WA（商品名、チバガイギー製、C. I. ピグメントイエロー93）、マイクロリースイエローBAW-WA（商品名、チバガイギー製、C. I. ピグメントイエロー13）、マイクロリースイエロー2R-WA（商品名、チバガイギー製、C. I. ピグメントイエロー83）。

10

20

30

40

50

【0051】

赤色系顔料としては、サンヨウシグナルレッド（商品名、山陽色素（株）製、C. I. ピグメントレッド1）、ダイニチパーマネントレッド4R（商品名、大日精化工業（株）、C. I. ピグメントレッド3）、ダイニチパーマネントレッドRX（商品名、大日精化工業（株）、C. I. ピグメントレッド4）、スミトモカーマインB（商品名、住友化学工業（株）製、C. I. ピグメントレッド5）、サンヨウファーストレッド（商品名、山陽色素（株）製、C. I. ピグメントレッド6）、サンヨウパーマネントレッドG-207（商品名、山陽色素（株）製、C. I. ピグメントレッド9）、ボルドーF-2R（商品名、大日精化工業（株）、C. I. ピグメントレッド12）、サンヨウファーストレッドGR（商品名、山陽色素（株）製、C. I. ピグメントレッド21）、スミトモスカーレットFSH住友化学工業（株）製、C. I. ピグメントレッド22）、サンヨウファーストレッド10B（商品名、山陽色素（株）製、C. I. ピグメントレッド23）、マイクロリースレッドRBS-WA（商品名、チバガイギー製、C. I. ピグメントレッド23）、ダイニチ#930ファーストレッド（商品名、大日精化工業（株）、C. I. ピグメントレッド38）、950レッド（商品名、大日精化工業（株）、C. I. ピグメントレッド41）、ダイニチパーマネントレッド（商品名、大日精化工業（株）、C. I. ピグメントレッド48（カルシウムレイキ））、サンヨウファーストレッド2B（商品名、山陽色素（株）製、C. I. ピグメントレッド48（バリウムレイキ））、サンヨウピグメントスカーレットTR（商品名、山陽色素（株）製、C. I. ピグメントレッド48（ストロンチウムレイキ））、スミトモレッド2BM（商品名、住友化学工業（株）製、C. I. ピグメントレッド48（マンガンレイキ））、シミュラーレイキレッドR（商品名、大日本インキ化学工業（株）製、C. I. ピグメントレッド49（バリウムレイキ））、シミュラーレイキレッドD（商品名、大日本インキ化学工業（株）製、C. I. ピグメントレッド50）、シミュラーレイキレッドC（商品名、大日本インキ化学工業（株）製、C. I. ピグメントレッド53（バリウムレイキ））、スミトーンレッド6F（商品名、住友化学工業（株）製、C. I. ピグメントレッド57（カルシウムレイキ））、シミュラーファーストボルドー10B（商品名、大日本インキ化学工業（株）製、C. I. ピグメントレッド63（バリウムレイキ））、ダイニチファーストピンクGX, Gトナー（商品名、大日精化工業（株）、C. I. ピグメントレッド81）、スミトーンレッドGS（商品名、住友化学工業（株）製、C. I. ピグメントレッド112）、シミュラーファーストカーマインBS（商品名、大日本インキ化学工業（株）製、C. I. ピグメントレッド114）、クロモフタールスカーレットRN（商品名、チバガイギー製、C. I. ピグメントレッド166）、クロモフタールレッドG（商品名、チバガイギー製、C. I. ピグメントレッド220）、クロモフタールDPPレッドBP（商品名、チバガイギー製、C. I. ピグメントレッド254）、クロモフタールレッドBRN（商品名、チバガイギー製、C. I. ピグメントレッド144）、クロモフタールレッドA2B（商品名、チバガイギー製、C. I. ピグメントレッド177）、シンカシアレッドBNRT742D（商品名、チバガイギー製、C. I. ピグメントヴァイオレット19）、シンカシアレッドBRT790-D（商品名、チバガイギー製、C. I. ピグメントヴァイオレット19）、マイクロリーススカーレットR-WA（商品名、チバガイギー製、C. I. ピグメントレッド166）、マイクロリース2B-WA（商品名、チバガイギー製、C. I. ピグメントレッド221）、マイクロリースマゼンタB-WA（商品名、チバガイギー製、C. I. ピグメントレッド184）。

【0052】

青色系顔料としては、シミュレックスブルーBOF（商品名、大日本インキ化学工業（株）製、C. I. ピグメントブルー1）、シミュレックスブルー16F（商品名、大日本インキ化学工業（株）製、C. I. ピグメントブルー2）、ファーストゲンブルーB, BS（商品名、大日本インキ化学工業（株）製、C. I. ピグメントブルー15）、ファーストゲンブルーGS, 2G（商品名、大日本インキ化学工業（株）製、C. I. ピグメントブルー15）、ファーストゲンスカイブルー（商品名、大日本インキ化学工業（株）製

、C. I. ピグメントブルー 17)、スミトーンネイビーブルー(商品名、住友化学工業(株)製、C. I. ピグメントブルー 25)、クロモフタールブルー A 3 R(商品名、チバガイギー製、C. I. ピグメントブルー 60)、クロモフタールブルー 4 G N P(商品名、チバガイギー製、C. I. ピグメントブルー 15:3)、イルガライトブルー F R(商品名、チバガイギー製、C. I. ピグメントブルー 62)、マイクロリースブルー 4 G-W A(商品名、チバガイギー製、C. I. ピグメントブルー 15:3)。

【0053】

黒色系顔料としては、サンヨウダイヤモンドブラック(商品名、山陽色素(株)製、C. I. ピグメントブラック 1)、マイクロリースブラック C-W A(商品名、チバガイギー製、C. I. ピグメントブラック 7(カーボンブラック))、M A 7(商品名、三菱化成工業(株)製、C. I. ピグメントブラック 7(カーボンブラック))、R A V E N 7 8 0, 1 0 8 0(コロンビアンカーボン製、C. I. ピグメントブラック 7(カーボンブラック))等の顔料が挙げられる。

【0054】

顔料インクに用いられる分散剤としては、従来公知の分散剤、例えば高分子分散剤、または界面活性剤を挙げることができる。高分子分散剤としては、例えば、天然高分子化合物、例えば、にかわ、ゼラチン、カゼイン、アルブミンなどのタンパク質類；アラビアゴム、トラガントゴムなどの天然ゴム類；サポニンなどのグルコシド類；アルギン酸及びアルギン酸プロピレングリコールエステル、アルギン酸トリエタノールアミン、アルギン酸アンモニウムなどのアルギン酸誘導体；メチルセルロース、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、エチルヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース誘導体などを挙げることができる。

【0055】

さらに、高分子分散剤として、合成高分子化合物を用いることもできる。合成高分子化合物としては、例えば、ポリビニルアルコール類；ポリビニルピロリドン類；ポリアクリル酸、アクリル酸-アクリロニトリル共重合体、アクリル酸カリウム-アクリロニトリル共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体などのアクリル系樹脂；スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン- α -メチルスチレン-アクリル酸共重合体、スチレン- α -メチルスチレン-アクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体などのスチレン-アクリル酸樹脂；スチレン-マレイン酸；スチレン-無水マレイン酸；ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体；ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体；酢酸ビニル-エチレン共重合体、酢酸ビニル-脂肪酸ビニル-エチレン共重合体、酢酸ビニル-マレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニル-クロトン酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体などの酢酸ビニル系共重合体及びこれらの塩を挙げることができる。

【0056】

また、分散剤として好ましい界面活性剤の例としては、脂肪酸塩類、高級アルキルジカルボン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩類、高級アルキルスルホン酸塩、高級脂肪酸とアミノ酸の縮合物、スルホ琥珀酸エステル塩、ナフテン酸塩、液体脂肪油硫酸エステル塩類、アルキルアリルスルホン酸塩類などの陰イオン界面活性剤；脂肪酸アミン塩、第四アンモニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウムなどの陽イオン界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルビタンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類などの非イオン性界面活性剤などを挙げることができる。

【0057】

また、顔料インクには、湿潤剤を含んでいても良い。湿潤剤として、例えば、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチ

10

20

30

40

50

ロールエタン、トリメチロールプロパン、尿素、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどが挙げられる。

【0058】

さらに、顔料インクには、低沸点有機溶剤を添加することができる。低沸点有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i s o-プロパノール、n-ブタノール、s e c-ブタノール、t e r t-ブタノール、i s o-ブタノール、n-ペンタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなどが挙げられる。特に一価アルコールが好ましい。

10

【0059】

顔料インクには、界面活性剤を含むことができる。界面活性剤としては、例えば、アニオン性界面活性剤（例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩など）、非イオン性界面活性剤（例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミドなど）を挙げることができ、これらを単独又は二種以上を混合して用いることができる。また、アセチレングリコール〔オレフィンY、並びにサーフィノール82、104、440、465、485、及びTG（いずれもAir Products and Chemicals Inc. 製）〕を用いることも可能である。

20

【実施例1】

【0060】

以下に、本発明の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。また、実施例、及び比較例において「部」及び「%」は、特に明示しない限り質量部及び質量%を示す。なお、配合において示す部数は実質成分の数量である。

【0061】

<記録材料1の作製>

<紙支持体の作製>

L B K P（濾水度400ml c s f）80部とN B K P（濾水度480ml c s f）20部から成る木材パルプ100部に対して、軽質炭酸カルシウム／重質炭酸カルシウム／タルクの比率が10／10／10の顔料20部、市販アルキルケテンダイマー0.10部、市販カチオン系ポリアクリルアミド0.03部、市販カチオン化澱粉1.0部、硫酸バンド0.5部の1%スラリーを調製後、長網抄紙機で坪量180g／m²になるように抄造し乾燥した後、カレンダー処理を施して紙支持体を得た。この紙支持体のインク受理層を塗設する面のベック平滑度は110秒であった。

30

【0062】

上記の紙支持体上に下記のインク受理層と最上層を塗設して記録材料1を得た。インク受理層の塗工量は10g／m²で最上層の塗工量は4g／m²である。

【0063】

40

<インク受理層>

インク受理層の塗被組成物は、無機顔料として平均粒子径が3μmの合成非晶質シリカ100部、シラノール変性ポリビニルアルコール（R-1130：クラレ社製）40部、カチオン性ポリマー（スミレッズレジジン1001：住友化学社製）20部からなる15%水溶性液である。

【0064】

<最上層>

最上層の塗被組成物は、アルミナゾル（カタロイドAS-3：触媒化成工業社製、「擬ベーマイト型アルミナ水和物タイプ」）100部、ポリビニルアルコール（PVA117：クラレ社製）30部、カチオン性ポリマー（ポリフィックス601：昭和高分子社製）

50

20部を含有する15%水溶性液である。

【0065】

<記録材料2の作製>

上記記録材料1の最上層の塗工量を 2 g/m^2 に変更した以外は同様にして作製した。

【0066】

<記録材料3の作製>

上記記録材料1の最上層の塗工量を 7 g/m^2 に変更した以外は同様にして作製した。

【0067】

<記録材料4の作製>

上記記録材料1の最上層のアルミナゾルをコロイダルシリカ（日産化学工業社性のST-AK）に変更した以外は同様にして作製した。 10

【0068】

<記録材料5の作製>

上記記録材料1の最上層のアルミナゾル100部を、アルミナゾル80部と無定型シリカ粉末（ファインシールX-38：トクヤマ製）20部に変更した以外は同様にして作製した。

【0069】

<記録材料6の作製>

上記記録材料1の最上層に更に塩化マグネシウムを5部添加した以外は同様にして作製した。 20

【0070】

<記録材料7の作製>

記録材料1のインク受理層の無機顔料を平均粒子径が $3\text{ }\mu\text{m}$ の合成非晶質シリカ60部と平均粒径が $4.5\text{ }\mu\text{m}$ の合成非晶質シリカ40部に変更する以外は同様にして作製した。

【0071】

<記録材料8の作製>

記録材料1のインク受理層の無機顔料を平均粒子径が $8\text{ }\mu\text{m}$ の合成非晶質シリカに変更した以外は同様にして作製した。

【0072】

<記録材料9の作製>

記録材料1のインク受理層の無機顔料を平均粒子径が $0.3\text{ }\mu\text{m}$ の気相シリカに変更した以外は同様にして作製した。

【0073】

上記のようにして作製した記録材料について、光沢度、印字濃度、及び印字部の風合いについて評価した。その結果を表1、2に示す。

【0074】

<光沢度>

それぞれのインクジェット記録材料について、JIS-P-8142に準じて、日本電色工業社製変角光沢度計（VGS-1001DP）を用いて75度鏡面光沢度を測定した。表中の光沢値は%である。 40

【0075】

<顔料インクの印字濃度>

インクジェットプリンター（セイコーエプソン（株）のPM-4000PX；水性顔料インク使用）でシアン（C）、マゼンタ（M）、イエロー（Y）、ブラック（BK）の100%ベタ印字を行った後、各色の光学濃度（OD値）を光学濃度計（Gretag Macbeth AG SpectroEye）で測定した。数値が高い方が印字濃度は高く良好である。

【0076】

<染料インクの印字濃度>

インクジェット記録材料をA4判に断裁した後、インクジェットプリンタ（セイコーエプソン（株）のPM950C；水性染料インク使用）で、シアン（C）、マゼンタ（M）、イエロー（Y）、ブラック（BK）の各色100%のベタ印字を行い、各色の光学濃度（OD値）を光学濃度計（Gretag Macbeth AG SpectroEye）で測定した。値は大きい方が印字濃度が高く印字性が良好であることを示す。

【0077】

<印字部の風合い>

顔料インクを用いて、人物画像を印字し、マット系印刷用紙調の光沢感の低い画像が得られているかを視覚的に下記の基準で評価した。○がマット系印刷用紙調の風合いを満たしている。

○：マット系印刷用紙調の風合いがある。

△：光沢感がありすぎて、マット系印刷用紙調の風合いはない。

×：光沢感が低すぎて、マット系印刷用紙調の風合いはない。

【0078】

【表1】

記録材料	光沢度	印字部の風合い	備考
1	30	○	本発明
2	22	○	本発明
3	40	△	比較例
4	28	○	比較例
5	15	×	比較例
6	30	○	本発明
7	25	○	本発明
8	7	×	比較例
9	45	△	比較例

【0079】

【表2】

記録材料	顔料インクの印字濃度				染料インクの印字濃度				備考
	BK	C	M	Y	BK	C	M	Y	
1	2.07	1.38	1.75	1.52	2.04	1.83	1.84	1.70	本発明
2	2.03	1.34	1.68	1.44	1.92	1.78	1.74	1.64	本発明
3	2.09	1.49	1.86	1.61	2.12	1.91	1.93	1.72	比較例
4	1.82	1.56	1.74	1.50	1.74	1.53	1.52	1.42	比較例
5	1.72	1.45	1.51	1.52	1.93	1.46	1.60	1.49	比較例
6	2.12	1.39	1.74	1.53	1.96	1.78	1.78	1.63	本発明
7	1.90	1.33	1.62	1.48	1.90	1.76	1.74	1.60	本発明
8	1.76	1.32	1.56	1.44	1.83	1.42	1.78	1.58	比較例
9	1.94	1.44	1.75	1.54	2.06	1.87	1.85	1.69	比較例

【0080】

上記結果から明らかなように、本発明の記録材料は、光沢度が低くすぎてマット系印刷用紙調の風合いがあるにもかかわらず印字濃度が高い画像が得られる。特に、最上層にアルカリ金属の水溶性塩を添加した記録材料6は、顔料インクの印字濃度が高くなり好ましい。

【実施例2】

【0081】

以下に示すベック平滑度の異なる4種類の紙支持体を用意した。

<紙支持体Aの作製>

L B K P（濾水度400mlcsf）80部とN B K P（濾水度480mlcsf）20部から成る木材パルプ100部に対して、軽質炭酸カルシウム／重質炭酸カルシウム／タルクの比率が10／10／10の顔料20部、市販アルキルケテンダイマー0.10部、市販カチオン系ポリアクリルアミド0.03部、市販カチオン化澱粉1.0部、硫酸バンド0.5部のスラリーを調製後、長網抄紙機で坪量180g/m²になるように抄造し乾燥して紙支持体Aを得た。この紙支持体Aのインク受理層を塗設する面のベック平滑度は20秒であった。

【0082】

<紙支持体Bの作製>

上記紙支持体Aにカレンダー処理を施して、ベック平滑度が40秒の紙支持体Bを得た。

【0083】

<紙支持体Cの作製>

上記紙支持体Aにカレンダー処理を施して、ベック平滑度が80秒の紙支持体Cを得た。

【0084】

<紙支持体Dの作製>

広葉樹晒クラフトパルプ（L B K P）と針葉樹晒サルファイトパルプ（N B S P）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300ml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重量%、強度剤としてポリアクリルアミドを対パルプ1.0重量%、カチオン化澱粉を対パルプ2.0重量%、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂を対パルプ0.5重量%添加し、水で希釈して1%スラリーとした。このスラリーを長網抄紙機で坪量180g/m²になるように抄造し、乾燥後カレンダー処理を施して紙支持体Dを得た。この紙支持体Dのベック平滑度は150秒であった。

【0085】

上記の4種類の紙支持体にそれぞれ、実施例1の記録材料1のインク受理層と最上層を同様に塗工して、記録材料10（紙支持体A）、11（紙支持体B）、12（紙支持体C）、及び13（紙支持体D）を得た。これらの記録材料について実施例1と同様に評価した。その結果を表3、4に示す。

【0086】

【表3】

記録材料	光沢度	印字部の風合い	備考
10	20	○	本発明
11	22	○	本発明
12	23	○	本発明
13	31	○	本発明

【0087】

【表4】

記録材料	顔料インクの印字濃度				染料インクの印字濃度				備考
	B K	C	M	Y	B K	C	M	Y	
1 0	1.99	1.34	1.68	1.46	1.86	1.73	1.74	1.60	本発明
1 1	2.01	1.36	1.72	1.50	1.89	1.77	1.77	1.64	本発明
1 2	2.03	1.38	1.74	1.52	1.92	1.79	1.80	1.67	本発明
1 3	2.12	1.38	1.76	1.54	2.05	1.85	1.85	1.72	本発明

10

【0088】

上記の結果から分かるように、紙支持体の平滑性を上げる（ベック平滑度の秒数が大きくなる）ことによって、表面光沢度はあまり上昇させずに印字濃度を高くすることが可能となる。