



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105437809 B

(45)授权公告日 2018.07.13

(21)申请号 201510616908.X

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2015.09.24

B41M 5/40(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 胡月月

申请公布号 CN 105437809 A

(43)申请公布日 2016.03.30

(30)优先权数据

2014-194374 2014.09.24 JP

(73)专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)发明人 杉浦乔 田栗亮 田中有佳

小竹友和 田中考利 王璐

(74)专利代理机构 北京魏启学律师事务所

11398

代理人 魏启学

权利要求书1页 说明书14页

(54)发明名称

记录介质

(57)摘要

本发明涉及记录介质。记录介质包括基材和第一墨接收层。所述第一墨接收层包含平均粒径为 $1.0\mu\text{m}$ 以上的无定形二氧化硅,和平均粒径为 50nm 以下的无机颗粒。所述第一墨接收层中的无定形二氧化硅的含量基于所有无机颗粒的总含量为30质量%以上且95质量%以下。

1. 一种记录介质,其包括:

基材;和

墨接收层;

其特征在于,所述墨接收层从所述基材依次包括含有平均粒径为50nm以下的无机颗粒的第二墨接收层以及含有平均粒径为1.0 μ m以上的无定形二氧化硅和平均粒径为50nm以下的无机颗粒的第一墨接收层,并且

所述第一墨接收层中的所述无定形二氧化硅的含量基于所有无机颗粒的总含量为30质量%以上且95质量%以下。

2. 根据权利要求1所述的记录介质,其中所述基材是树脂涂覆的基材。

3. 根据权利要求1所述的记录介质,其中所述无定形二氧化硅是湿法二氧化硅。

4. 根据权利要求1所述的记录介质,其中所述第一墨接收层中的所述无定形二氧化硅的平均粒径为1.0 μ m以上且10.0 μ m以下。

5. 根据权利要求1所述的记录介质,其进一步包括在所述墨接收层的最表面上的包含胶体二氧化硅的最表层。

6. 根据权利要求5所述的记录介质,其中所述最表层的涂布量是0.2g/m²以上且3.0g/m²以下。

7. 根据权利要求5所述的记录介质,其中所述最表层的厚度为0.2 μ m以上且3.0 μ m以下。

8. 根据权利要求5所述的记录介质,其中所述最表层的表面的根据JIS B0601:2001中规定的粗糙度轮廓单元的均方根斜率R Δ q为0.3以上。

记录介质

技术领域

[0001] 本发明涉及记录介质。

背景技术

[0002] 在用于喷墨图像记录方法中的记录介质之中,需求其表面具有低光泽、即其表面具有良好的“无光泽外观(matte appearance)”的记录介质(无光泽纸)。另一方面,如果将大粒径的颗粒简单地添加至墨接收层来实现良好的无光泽外观,则墨接收层的粘结性(binding property)会劣化,即,可能发生落粉现象(dusting phenomenon)。因此,需求用于实现良好的无光泽外观且抑制落粉现象的方法。日本专利特开No.2007-223306公开了通过在主要由平均二次粒径为500nm以下的无机颗粒构成的层上形成主要由平均二次粒径为1.5至2.5 μ m的湿法二氧化硅构成的层,来实现无光泽外观。日本专利特开No.2012-213924公开了其中含有胶体二氧化硅、气相法二氧化硅和湿法二氧化硅的墨接收层配置在纸基材上的记录介质作为实例。

发明内容

[0003] 根据本发明的一方面,提供了包括基材和墨接收层的记录介质,其中所述墨接收层从所述基材依次包括含有平均粒径为50nm以下的无机颗粒的第二墨接收层以及含有平均粒径为1.0 μ m以上的无定形二氧化硅和平均粒径为50nm以下的无机颗粒的第一墨接收层,并且所述第一墨接收层中的无定形二氧化硅的含量基于所有无机颗粒的总含量为30质量%以上且95质量%以下。

[0004] 从以下示例性实施方案的描述中本发明的进一步特征将变得明显。

具体实施方式

[0005] 根据通过本发明人进行的研究,在日本专利特开No.2007-223306中公开的记录介质中,改善了无光泽外观,但是落粉现象有时出现。在日本专利特开No.2012-213924中公开的记录介质中,实现了无光泽外观,并且一定程度上抑制了落粉现象,但是所形成的图像的显色性(color development)差。

[0006] 因此,本发明旨在提供具有所形成的图像高度的显色性且具有无光泽外观并且抑制了落粉现象的记录介质。

[0007] 下文中,将利用实施方案详细描述本发明。

[0008] 首先,将描述根据本发明实施方案的“无光泽外观”。具有无光泽外观的记录介质是指即使当在任何角度下观察时也具有小的表面反射且具有小的光泽的记录介质。更具体而言,具有无光泽外观的记录介质是指其中表面的20°光泽度、60°光泽度和75°光泽度全部小于6.0%的记录介质。

[0009] 根据由本发明人进行的研究发现了,当含有平均粒径为50nm以下的无机颗粒的第二墨接收层以及含有平均粒径为1.0 μ m以上的无定形二氧化硅和平均粒径为50nm以下的无

机颗粒的第一墨接收层依次配置在基材上,并且进一步地第一墨接收层中的无定形二氧化硅的含量基于所有无机颗粒的总含量为30质量%以上且95质量%以下时,能够抑制落粉现象同时实现所形成的图像高度的显色性且维持无光泽外观。

[0010] 在包括含有无机颗粒的多孔墨接收层的记录介质中,通常使用具有大粒径的颗粒以便实现无光泽外观。然而,由具有大粒径的这样的颗粒形成的墨接收层由于因颗粒引起的光散射的影响而不具有充分的透明性。当使用作为渗透至墨接收层的结果而固定的染料墨时,所形成的图像的显色性劣化。换言之,在当使用染料墨时形成的图像的显色性与记录介质的无光泽外观之间存在折衷关系。因而,发现,通过将具有高透明性的小颗粒以适合的量添加至接收层可改善图像的显色性而不损害无光泽外观。另外,通过将小颗粒嵌入大颗粒之间,改善颗粒之间的粘着性,这可抑制落粉现象。

[0011] 还发现,通过配置含有平均粒径为50nm以下的无机颗粒的墨接收层(第二墨接收层)作为配置在基材上的层以与含有平均粒径为1.0 μ m以上的无定形二氧化硅的墨接收层(第一墨接收层)相邻,对于染料墨实现了图像的高度显色性同时维持期望的无光泽外观。

[0012] [记录介质]

[0013] 根据本发明实施方案的记录介质包括基材和第一墨接收层。第二墨接收层可以配置在基材与第一墨接收层之间。根据本发明实施方案的记录介质特别地是用于喷墨记录法中的记录介质,即喷墨记录介质。下文中,将描述根据本发明实施方案的记录介质的各构件。

[0014] <基材>

[0015] 基材是例如,仅由原纸构成的基材、或包括原纸和树脂层的基材,即包括用树脂涂覆的原纸的基材。在本发明的实施方案中,可以使用包括原纸和树脂层的基材,即树脂涂覆的基材。在该情况下,树脂层可以配置在原纸的仅一个表面上,但是期望配置在原纸的两个表面上。

[0016] 原纸主要由木浆制成,任选地包含诸如聚丙烯等合成浆和诸如尼龙或聚酯等合成纤维。木浆的实例包括阔叶树漂白牛皮纸浆(LBKP)、阔叶树漂白亚硫酸盐纸浆(LBSP)、针叶树漂白牛皮纸浆(NBKP)、针叶树漂白亚硫酸盐纸浆(NBSP)、阔叶树溶解纸浆(LDP)、针叶树溶解纸浆(NDP)、阔叶树未漂牛皮纸浆(LUKP)和针叶树未漂牛皮纸浆(NUKP)。它们可以适当单独或以两种以上的组合来使用。这些木浆中,特别地使用包含大量短纤维组分的LBKP、NBSP、LBSP、NDP和LDP。纸浆特别地是仅包含少量杂质的化学纸浆(硫酸盐纸浆或亚硫酸盐纸浆)。也可使用通过进行漂白处理使白色度改善的纸浆。纸基材可适当地包含施胶剂、白色颜料、纸强度增强剂(paper strengthening agent)、荧光增白剂、水分保持剂、分散剂、和软化剂等。

[0017] 在本发明的实施方案中,原纸的JIS P 8118中规定的纸密度优选为0.6g/cm³以上且1.2g/cm³以下,并且更优选0.7g/cm³以上且1.2g/cm³以下。

[0018] 在本发明的实施方案中,当基材包括树脂层时,树脂层的厚度例如为,10 μ m以上且60 μ m以下。在本发明的实施方案中,树脂层的厚度通过下述方法来计算。通过用切片机切出记录介质来使记录介质的截面暴露,并用扫描电子显微镜观察截面。在任意选择的100个以上的点处测量树脂层的厚度,并且将厚度的平均值定义为树脂层的厚度。在本发明的实施方案中,其他层的厚度也通过相同的方法来计算。

[0019] 用于树脂层的树脂例如为,热塑性树脂。热塑性树脂的实例包括丙烯酸类树脂、丙烯酸类硅酮树脂、聚烯烃树脂和苯乙烯-丁二烯共聚物。其中,特别地使用聚烯烃树脂。在本发明的实施方案中,聚烯烃树脂是指使用烯烃作为单体的聚合物。烯烃树脂的具体实例包括乙烯、丙烯和异丁烯等的聚合物和共聚物。聚烯烃树脂可以适当地单独或以两种以上的组合来使用。其中,特别地使用聚乙烯。聚乙烯例如是,低密度聚乙烯(LDPE)或高密度聚乙烯(HDPE)。树脂层可包含例如,白色颜料、荧光增白剂或群青蓝(ultramarine blue)以控制不透明度、白色度和色相。其中,可包含白色颜料以改善不透明度。白色颜料的实例包括金红石型氧化钛和锐钛矿型氧化钛。

[0020] 在本发明的实施方案中,在基材的第一墨接收层侧的表面的JIS B 0601:2001中规定的粗糙度轮廓单元(roughness profile element)的均方根斜率 $R\Delta q$ 优选为0.1以上,并且更优选0.3以上。均方根斜率 $R\Delta q$ 优选为2.0以下,并且更优选1.0以下。

[0021] <墨接收层>

[0022] 在本发明的实施方案中,墨接收层可以配置于基材的仅一个表面或两个表面上。墨接收层的厚度例如为,18 μm 以上且55 μm 以下。在本发明的实施方案中,墨接收层可以由单层或两层以上的层构成,但是期望的是第二墨接收层配置在基材与第一墨接收层之间,并且第二墨接收层包含平均粒径为50nm以下的无机颗粒。在下面的描述中,第一墨接收层也称为上层,第二墨接收层也称为下层。

[0023] 在本发明的实施方案中,墨接收层的干燥涂布量优选为18.0g/m²以上且55.0g/m²以下,并且更优选18.0g/m²以上且50.0g/m²以下。当墨接收层由多个层构成时,墨接收层的干燥涂布量是指所有层的总的干燥涂布量。下文中,将描述可包含于墨接收层中的材料。

[0024] (上层:第一墨接收层)

[0025] 在本发明的实施方案中,当作上层的第一墨接收层的厚度优选为1.0 μm 以上且30.0 μm 以下,并且更优选2.0 μm 以上且20.0 μm 以下。第一墨接收层的涂布量优选为0.5g/m²以上且15.0g/m²以下,并且更优选1.0g/m²以上且10.0g/m²以下。

[0026] (1) 平均粒径为1.0 μm 以上的无定形二氧化硅

[0027] 在本发明的实施方案中,第一墨接收层包含平均粒径为1.0 μm 以上的无定形二氧化硅。无定形二氧化硅的平均粒径优选为1.0 μm 以上且15.0 μm 以下,并且更优选1.0 μm 以上且10.0 μm 以下。在本发明的实施方案中,平均粒径是指具有当用扫描电子显微镜(SEM)观察记录介质的截面时辨认为颗粒的最大单元的颗粒的直径的平均值。更具体而言,用扫描电子显微镜(SEM)观察记录介质的截面,测量任意选择的100个颗粒的直径,并且计算直径的数量平均值。在无定形二氧化硅中,观察通过一次颗粒的缔合(association)而形成的二次颗粒。因此,“无定形二氧化硅的平均粒径”是指“无定形二氧化硅的平均二次粒径”。无定形二氧化硅的一次粒径优选为1nm以上且80nm以下,并且更优选2nm以上且70nm以下。如果一次粒径小于1nm,则有时不充分地实现墨吸收性。如果一次粒径大于80nm,则有时不充分地实现显色性。

[0028] 在本发明的实施方案中,无定形二氧化硅是指以干燥重量基准包含93%以上的SiO₂、约5%以下的Al₂O₃和约5%以下的Na₂O的颗粒,例如所谓的白炭黑、硅胶和多孔性合成无定形二氧化硅。多孔性合成无定形二氧化硅的生产方法分类为干式法和湿式法,并且干式法分类为燃烧法和加热法。湿式法分类为沉淀法和胶凝法。干式燃烧法也通常称为其中

将气化的四氯化硅和氢气的混合物在空气中于1,600至2,000℃下进行燃烧的气相法。湿式沉淀法通常是其中使硅酸钠和硫酸等在水溶液中相互反应以使SiO₂沉淀的方法。在该方法中,二氧化硅的比表面积和一次粒径等可以根据例如,反应温度和酸的添加速度来控制。二氧化硅的二次粒径和物理性质根据干燥和粉碎条件细微地变化。湿式胶凝法通常是其中使硅酸钠和硫酸通过同时添加等相互反应的生产方法。在二氧化硅颗粒的情况下,例如,三维水凝胶结构通过硅烷醇基团的脱水缩合来得到。湿式胶凝法的特征在于因为水凝胶结构包括相对少的一次颗粒所以可以形成具有大的比表面积的二次颗粒。因此,一次颗粒的尺寸通过改变反应条件等来控制,进而可以实现具有不同的吸油量的二次粒径。在本发明的实施方案中,可以包含一种无定形二氧化硅或两种以上的无定形二氧化硅。

[0029] 在本发明的实施方案中,在第一墨接收层中的无定形二氧化硅的含量基于所有无机颗粒的总含量需要为30质量%以上且95质量%以下。所述含量优选为55质量%以上且95质量%以下,并且更优选60质量%以上且90质量%以下。如果所述含量小于30质量%,则不能实现期望的无光泽外观。如果所述含量大于95质量%,则墨接收层的粘结性差并且落粉现象出现。注意,此处使用的“所有无机颗粒的总含量”是指包括无定形二氧化硅的所有无机颗粒的含量。

[0030] (2) 平均粒径为50nm以下的无机颗粒

[0031] 在本发明的实施方案中,第一墨接收层包含平均粒径为50nm以下的无机颗粒(下文中也简称为“无机颗粒”)。无机颗粒的平均粒径优选为1nm以上且50nm以下,更优选3nm以上且30nm以下,并特别优选5nm以上且20nm以下。在本发明的实施方案中,“无机颗粒的平均粒径”是指“无机颗粒的平均一次粒径”。

[0032] 在本发明的实施方案中,无机颗粒可以在通过分散剂分散的同时用于墨接收层形成用涂布液。处于分散状态下的无机颗粒的平均二次粒径优选为1nm以上且1000nm以下,更优选10nm以上且800nm以下,并特别优选50nm以上且500nm以下。处于分散状态下的无机颗粒的平均二次粒径可以通过动态光散射法来测量。

[0033] 用于本发明实施方案中的无机颗粒的实例包括氧化铝水合物、氧化铝、二氧化硅、胶体二氧化硅、二氧化钛、沸石、高岭土、滑石、水滑石、氧化锌、氢氧化锌、硅酸铝、硅酸钙、硅酸镁、氧化锆和氢氧化锆。这些无机颗粒可以适当地单独或以两种以上的组合来使用。这些无机颗粒中,特别地使用能够形成墨吸收性良好的多孔结构的氧化铝水合物、氧化铝和二氧化硅。

[0034] 用于墨接收层的氧化铝的实例包括γ-氧化铝、α-氧化铝、δ-氧化铝、θ-氧化铝和x-氧化铝。其中,鉴于图像的光学浓度和墨吸收性,特别地使用γ-氧化铝。具体而言,可使用AEROXIDE Alu C (EVONIK制)等。

[0035] 由通式(X): $Al_2O_{3-n}(OH)_{2n} \cdot mH_2O$ 表示的氧化铝水合物可以适当地用于墨接收层,其中n表示0、1、2或3;m表示0以上且10以下,优选表示0以上且5以下,并且m和n不同时表示0。这里,mH₂O经常表示不参与晶格形成的且可除去的水相。因此,m并不必须是整数。当加热氧化铝水合物时,m可表示0。

[0036] 在本发明的实施方案中,氧化铝水合物可通过公知方法来生产。所述方法的具体实例包括其中水解烷氧基铝的方法、其中水解铝酸钠的方法和其中将硫酸铝和氯化铝的水溶液添加至铝酸钠水溶液并进行中和的方法。

[0037] 取决于热处理温度的无定形、三水铝石型或勃姆石型已知是氧化铝水合物的晶体结构。需要说明的是,氧化铝水合物的晶体结构可以通过X射线衍射来分析。在本发明的实施方案中,其中,特别地使用勃姆石氧化铝水合物或无定形氧化铝水合物。氧化铝水合物的具体实例包括在日本专利特开No.7-232473、No.8-132731、No.9-66664和No.9-76628中所述的氧化铝水合物,以及商购可得的氧化铝水合物例如Disperal HP14和HP18(Sasol Limited制)。这些氧化铝水合物可以适当地单独或以两种以上的组合来使用。

[0038] 在本发明的实施方案中,氧化铝水合物的通过BET法确定的比表面积优选为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以下,并且更优选 $125\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $175\text{m}^2/\text{g}$ 以下。BET法是其中使具有已知大小的分子或离子吸附到样品表面上并由吸附量来测量样品的比表面积的方法。在本发明的实施方案中,将氮气用作吸附于样品上的气体。

[0039] 用于本发明实施方案中的氧化铝水合物和氧化铝可以以水分散液的形式混合进墨接收层形成用涂布液中。可使用酸作为水分散液用分散剂。由通式(Y): $\text{R-SO}_3\text{H}$ 表示的磺酸可用作所述酸,因为抑制图像的油墨,其中R表示氢原子、具有1至3个碳原子的烷基或具有2至3个碳原子的烯基;并且R可被氧基(oxo group)、卤素原子、烷氧基或酰基取代。

[0040] 用于墨接收层中的二氧化硅的生产方法分类为湿式法和干式法(气相法)。通过由硅酸盐的酸解产生活性二氧化硅、适当地聚合活性二氧化硅、并且使所得聚合物凝集和沉降来得到含水二氧化硅的方法已知为湿式法。通过将卤化硅进行高温气相水解(火焰水解法)或通过借助于使用电炉中的电弧加热还原来使石英砂和焦炭气化并在空气中氧化所得产物(电弧法)来得到无水二氧化硅的方法已知为干式法(气相法)。在本发明的实施方案中,可使用通过干式法(气相法)得到的二氧化硅(以下,也称为“气相法二氧化硅”)。这是因为气相法二氧化硅具有大的比表面积,因此具有良好的墨吸收性,并且由于其低的折射率而可将透明性赋予到墨接收层,因而实现良好的显色性。气相法二氧化硅的具体实例包括Aerosil(Nippon Aerosil Co.,Ltd.制)和REOLOSIL QS(Tokuyama Corporation制)。

[0041] 在本发明的实施方案中,通过BET法测量的气相法二氧化硅的比表面积优选为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $400\text{m}^2/\text{g}$ 以下,并且更优选 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $350\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0042] 在本发明的实施方案中,氧化铝水合物、氧化铝和二氧化硅可以作为混合物来使用。具体而言,选自氧化铝水合物、氧化铝和二氧化硅的至少两种以粉末的形式混合并且将其分散以制备分散液。

[0043] (3) 粘结剂

[0044] 在本发明的实施方案中,第一墨接收层可进一步包含粘结剂。在本发明的实施方案中,粘结剂是能够使无机颗粒粘结的材料。

[0045] 在本发明的实施方案中,第一墨接收层中的粘结剂的含量基于第一墨接收层中包含的所有无机颗粒的总含量优选为5.0质量%以上且50.0质量%以下,并且更优选7.5质量%以上且40.0质量%以下。如果所述含量小于5.0质量%,则墨接收层中的无机颗粒的粘结性不足,这可能导致所谓的落粉现象。如果所述含量大于50.0质量%,则记录介质的墨吸收性有时不能充分地实现。

[0046] 粘结剂的实例包括淀粉衍生物例如氧化淀粉、醚化淀粉和磷酸酯化淀粉;纤维素衍生物例如羧甲基纤维素和羟乙基纤维素;酪蛋白、明胶、大豆蛋白、和聚乙烯醇及其衍生物;共轭聚合物胶乳例如聚乙烯吡咯烷酮、马来酸酐树脂、苯乙烯-丁二烯共聚物和甲基丙

烯酸甲酯-丁二烯共聚物;丙烯酸类聚合物胶乳例如丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的聚合物;乙烯基聚合物胶乳例如乙烯-乙酸乙烯酯共聚物;通过上述聚合物利用包含官能团例如羧基的单体形成的官能团改性的聚合物胶乳;通过用阳离子基团将上述聚合物阳离子化得到的聚合物;通过用阳离子表面活性剂将上述聚合物的表面阳离子化得到的聚合物;在阳离子性聚乙烯醇存在下聚合上述聚合物的单体以使聚乙烯醇分布于聚合物表面上而得到的聚合物;在阳离子性胶体颗粒的悬浮的分散液中聚合上述聚合物的单体以使阳离子性胶体颗粒分布于聚合物表面上而得到的聚合物;水性粘结剂例如热固性合成树脂,例如三聚氰胺树脂和脲醛树脂;丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的聚合物和共聚物,例如聚甲基丙烯酸甲酯;和合成树脂例如聚氨酯树脂、不饱和聚酯树脂、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚乙烯醇缩丁醛和醇酸树脂。这些粘结剂可以适当地单独或以两种以上的组合来使用。

[0047] 这些粘结剂中,特别地使用聚乙烯醇和聚乙烯醇衍生物。聚乙烯醇衍生物的实例包括阳离子改性聚乙烯醇、阴离子改性聚乙烯醇、硅烷醇改性聚乙烯醇和聚乙烯醇缩醛。其中,鉴于涂布液的稳定性,特别地使用聚乙烯醇。聚乙烯醇的具体实例包括PVA235、PVA245和PVA145(KURARAY Co.,Ltd.制)。

[0048] 聚乙烯醇可通过例如,使聚乙酸乙烯酯皂化来合成。聚乙烯醇的皂化度优选为80mol%以上且100mol%以下,并更优选85mol%以上且100mol%以下。皂化度是指作为通过使聚乙酸乙烯酯皂化得到聚乙烯醇的皂化反应的结果而产生的羟基的摩尔百分比。在本发明的实施方案中,皂化度根据JIS K 6726中的方法测量。聚乙烯醇的平均聚合度优选为1,500以上且5,000以下,并且更优选2,000以上且5,000以下。在本发明的实施方案中,平均聚合度为根据JIS K 6726中的方法确定的粘度平均聚合度。

[0049] 当制备墨接收层形成用涂布液时,聚乙烯醇或聚乙烯醇衍生物例如,以水溶液的形式来使用。聚乙烯醇或聚乙烯醇衍生物在水溶液中的固成分含量例如为,3质量%以上且20质量%以下。

[0050] (4) 交联剂

[0051] 在本发明的实施方案中,第一墨接收层可进一步包含交联剂。交联剂的实例包括醛类化合物、三聚氰胺类化合物、异氰酸酯类化合物、锆类化合物、酰胺类化合物、铝类化合物、硼酸和硼酸盐。这些交联剂可以适当地单独或以两种以上的组合来使用。特别地,当使用聚乙烯醇或聚乙烯醇衍生物作为粘结剂时,在上述交联剂中特别地使用硼酸和硼酸盐。

[0052] 硼酸的实例包括原硼酸(H_3BO_3)、偏硼酸和二硼酸。硼酸盐例如是,硼酸的水溶性盐。硼酸盐的实例包括硼酸的碱金属盐例如硼酸钠和硼酸钾;硼酸的碱土金属盐例如硼酸镁和硼酸钙;和硼酸的铵盐。其中,特别地使用原硼酸以实现良好的涂布液的经时稳定性且抑制裂纹的形成。

[0053] (5) 其他添加剂

[0054] 在本发明的实施方案中,第一墨接收层可包含除上述添加剂外的添加剂。添加剂的具体实例包括pH调节剂、增稠剂、流动性改进剂、消泡剂、抑泡剂、表面活性剂、脱模剂、渗透剂、着色颜料、着色染料、荧光增白剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、防腐剂、杀菌剂、耐水性改进剂、染料固色剂、硬化剂和耐候材料。

[0055] (下层:第二墨接收层)

[0056] 在本发明的实施方案中,含有平均粒径为50nm以下的无机颗粒的第二墨接收层需

要配置在基材与第一墨接收层之间。第二墨接收层的厚度例如为, $3\mu\text{m}$ 以上且 $55\mu\text{m}$ 以下。第二墨接收层的涂布量例如为, $3\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $55\text{g}/\text{m}^2$ 以下。

[0057] (1) 无机颗粒

[0058] 在本发明的实施方案中, 例如, 第二墨接收层包含平均粒径为 50nm 以下的无机颗粒(下文中也简称为“无机颗粒”)。无机颗粒的平均粒径优选为 1nm 以上且 50nm 以下, 更优选 3nm 以上且 30nm 以下, 并特别优选 5nm 以上且 20nm 以下。在本发明的实施方案中, “无机颗粒的平均粒径”是指“无机颗粒的平均一次粒径”。

[0059] 在本发明的实施方案中, 无机颗粒可以在通过分散剂分散的同时用于墨接收层形成用涂布液。处于分散状态下的无机颗粒的平均二次粒径优选为 1nm 以上且 1000nm 以下, 更优选 10nm 以上且 800nm 以下, 并特别优选 50nm 以上且 500nm 以下。处于分散状态下的无机颗粒的平均二次粒径可以通过动态光散射法来测量。具体而言, 可使用与第一墨接收层中示例的那些相同的无机颗粒。

[0060] 在本发明的实施方案中, 在第二墨接收层中的平均粒径为 50nm 以下的无机颗粒的含量基于所有无机颗粒的总含量例如为, 90质量%以上。

[0061] (2) 粘结剂

[0062] 在本发明的实施方案中, 第二墨接收层可以进一步包含粘结剂。在本发明的实施方案中, 鉴于墨吸收性, 第二墨接收层中的粘结剂的含量基于无机颗粒的含量优选为 3.0质量%以上且 30.0质量%以下, 并且更优选 5.0质量%以上且 25.0质量%以下。

[0063] 可使用与第一墨接收层中示例的相同的粘结剂。其中, 聚乙烯醇特别地用作第二墨接收层用粘结剂。

[0064] (3) 交联剂

[0065] 在本发明的实施方案中, 第二墨接收层可进一步包含交联剂。交联剂的添加可在生产方法中防止接收层中的裂纹的形成, 并且可改善打印墨的吸收性。

[0066] 第二墨接收层中的交联剂的含量基于粘结剂的含量优选为 1质量%以上且 60质量%以下, 并且更优选 5质量%以上且 50质量%以下。

[0067] 交联剂的实例包括醛类化合物、三聚氰胺类化合物、异氰酸酯类化合物、锆类化合物、酰胺类化合物、铝类化合物、硼酸和硼酸盐。这些交联剂可以适当地单独或以两种以上的组合来使用。特别地, 当使用聚乙烯醇或聚乙烯醇衍生物作为粘结剂时, 在上述交联剂中特别地使用硼酸和硼酸盐。

[0068] 硼酸的实例包括原硼酸 (H_3BO_3)、偏硼酸和二硼酸。硼酸盐例如是, 硼酸的水溶性盐。硼酸盐的实例包括硼酸的碱金属盐例如硼酸钠和硼酸钾; 硼酸的碱土金属盐例如硼酸镁和硼酸钙; 和硼酸的铵盐。其中, 特别地使用原硼酸以实现良好的涂布液的经时稳定性且抑制裂纹的形成。

[0069] (4) 其他添加剂

[0070] 在本发明的实施方案中, 第二墨接收层可包含与第一墨接收层中示例的那些相同的添加剂。

[0071] (包含胶体二氧化硅的最表层)

[0072] 在本发明的实施方案中, 鉴于耐擦伤性, 记录介质期望地包括含有胶体二氧化硅的最表层。特别地使用球状胶体二氧化硅, 因为实现了高的耐擦伤性, 并且改善透明性, 因

而改善图像的显色性。此处使用的术语“球状”意思是当用扫描电子显微镜观察50个以上且100个以下胶体二氧化硅颗粒时,胶体二氧化硅颗粒的平均短轴b与平均长轴a的比b/a在0.80以上且1.00以下的范围内。b/a比优选为0.90以上且1.00以下,并且更优选0.95以上且1.00以下。另外,特别地使用球状阳离子性胶体二氧化硅。球状阳离子性胶体二氧化硅的具体实例包括SNOWTEX AK和SNOWTEX AK-L(Nissan Chemical Industries,Ltd.制)。

[0073] 胶体二氧化硅的平均一次粒径例如为,30nm以上且100nm以下。如果平均粒径小于30nm,则有时产生不充分地改善墨吸收性的效果。如果平均粒径大于100nm,则透明性劣化,并且有时产生不充分地改善所形成的图像的显色性的效果。

[0074] 最表层的涂布量优选为 $0.2\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $3.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下,并且更优选 $0.2\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $2.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下。如果涂布量小于 $0.2\text{g}/\text{m}^2$,则有时产生不充分地改善墨接收层的粘结性的效果。如果涂布量大于 $3.0\text{g}/\text{m}^2$,则有时产生不充分地改善无光泽外观的效果。最表层的涂布厚度优选为 $0.2\mu\text{m}$ 以上且 $3.0\mu\text{m}$ 以下,并且更优选 $0.2\mu\text{m}$ 以上且 $2.0\mu\text{m}$ 以下。最表层表面的JIS B 0601:2001中规定的粗糙度轮廓单元的均方根斜率 $R\Delta q$ 例如为,0.3以上。如果该均方根斜率 $R\Delta q$ 小于0.3,则有时产生不充分地改善无光泽外观的效果。

[0075] 最表层中,可使用与上述墨接收层中示例的那些相同的粘结剂和交联剂。可使用墨接收层中包含的相同种类的粘结剂,或者可使用不同种类的粘结剂。

[0076] 最表层可包含平均二次粒径为 $1\mu\text{m}$ 以上的湿法二氧化硅。湿法二氧化硅的含量基于最表层中的无机颗粒的含量优选为50.0质量%以下,并且更优选40.0质量%以下。

[0077] [记录介质的生产方法]

[0078] 在本发明的实施方案中,记录介质的生产方法不特别限定,但是期望地包括制备墨接收层形成用涂布液的步骤和将墨接收层形成用涂布液施涂至基材上的步骤。下文中,将描述记录介质的生产方法。

[0079] <基材的制作方法>

[0080] 在本发明的实施方案中,原纸可通过典型使用的造纸方法来制成。造纸机例如为,长网造纸机(Fourdrinier machine)、圆网造纸机(cylinder machine)、鼓式造纸机(drum paper machine)、或双网造纸机(twin-wire machine)等。为了改善原纸的表面平滑性,可通过在造纸过程期间或之后施加热和压力来进行表面处理。表面处理的具体实例包括研光(calender)处理如机械研光或超级研光(supercalendering)。

[0081] 在原纸上形成树脂层的方法,即用树脂涂布原纸的方法,可以为熔融挤出法、湿式层压法或干式层压法。这些方法之中,特别地采用其中将熔融的树脂挤出到原纸的一个表面或两个表面上来用树脂涂布原纸的熔融挤出法。广泛采用的方法的实例是包括如下的方法(也称为“挤出涂布法”):使从挤出模头挤出的树脂接触在夹持辊(nip roller)与冷却辊之间的辊隙点处输送的原纸,并且用夹子(nip)使树脂和原纸压接从而将原纸与树脂层层压。在通过熔融挤出法形成树脂层时,可以进行预处理使得原纸与树脂层彼此更牢固地粘接。预处理的实例包括使用硫酸和铬酸的混合物的酸蚀刻处理、使用气体火焰的火焰处理、紫外线照射处理、电晕放电处理、辉光放电处理、和使用烷基钛酸酯等的锚固涂布处理。这些预处理之中,特别地采用电晕放电处理。

[0082] 通过将树脂涂覆的基材的表面压向具有特定凹凸的辊,可以控制树脂涂覆的纸的表面形状。

[0083] <墨接收层的形成方法>

[0084] 根据本发明实施方案的记录介质的墨接收层可通过例如,下述方法形成于基材上。首先,制备墨接收层形成用涂布液。然后,将涂布液施涂至基材上并且干燥从而生产根据本发明实施方案的记录介质。涂布液可使用帘式涂布机、挤出涂布机或滑动料斗(slide hopper)涂布机来施涂。涂布液可在施涂期间加热。涂布液可使用热风干燥机例如直线隧道干燥机(linear tunnel dryer)、拱式干燥机、空气环干燥机(air loop dryer)和正弦曲线气浮热风干燥机(sine-curve air float dryer);或使用红外线干燥机、加热干燥机或微波干燥机来干燥。

[0085] 实施例

[0086] 下文中,使用实施例和比较例将进一步详细地描述本发明。本发明不局限于以下实施例,只要其不超过本发明的主旨。注意,在以下实施例的描述中的术语“份”基于质量,除非另作说明。

[0087] [记录介质的生产]

[0088] <基材的制备>

[0089] 将80份加拿大标准游离度(Canadian Standard Freeness)为450mL CSF的LBKP、20份加拿大标准游离度为480mL CSF的NBKP、0.60份阳离子化淀粉、10份重质碳酸钙、15份轻质碳酸钙、0.10份烷基烯酮二聚体和0.030份阳离子性聚丙烯酰胺相互混合。将水添加至所得混合物使得混合物具有3.0质量%的固成分含量,由此制备纸材料。随后,用长网造纸机将纸材料进行造纸和三段湿式加压,接着用多圆筒干燥机(multi-cylinder dryer)干燥。然后用施胶压榨机(size press machine)将所得纸浸渍在氧化淀粉的水溶液中以具有干燥后1.0g/m²的固成分含量,然后干燥。另外,将该纸进行机械研光精制,因而制备了基重为110g/m²、Stockigt施胶度为100秒、透气度为50秒、Bekk平滑度为30秒、Gurley刚度为11.0mN和厚度为120μm的原纸。随后,将包含70份低密度聚乙烯、20份高密度聚乙烯、和10份氧化钛的树脂组合物施涂至原纸的一个表面上使得干燥涂布量为25g/m²。该表面称为基材的“主表面”。通过将主表面压向具有微细凹凸的辊,将树脂涂覆的纸的表面的RΔq调节至0.4。另外,将包含50份低密度聚乙烯和50份高密度聚乙烯的树脂组合物施涂至原纸的另一表面来制备基材。

[0090] <第二墨接收层形成用涂布液的制备>

[0091] 将氧化铝水合物DISPERAL HP14(Sasol Limited制,平均粒径:14nm)添加至离子交换水中以具有固成分含量为25质量%。随后,将1.4份甲磺酸添加至100份氧化铝水合物(以固成分含量计),并且进行搅拌。另外,向其添加离子交换水使得氧化铝水合物的固成分含量为21质量%。因而,制备了氧化铝水合物分散液。

[0092] 将上述制备的氧化铝水合物分散液、聚乙烯醇水溶液(PVA235(KURARAY Co.,Ltd.制)的固成分含量:8质量%)、和硼酸水溶液(固成分含量:3质量%)以固成分含量比(氧化铝水合物:聚乙烯醇:硼酸)为100:10:2相互混合从而制备第二墨接收层形成用涂布液。

[0093] (第一墨接收层形成用涂布液的制备)

[0094] 将无定形二氧化硅(湿法二氧化硅,平均粒径:6μm)添加至离子交换水中以具有25质量%的固成分含量。随后,将5.0份聚二烯丙基二甲基氯化铵聚合物添加至100份无定形二氧化硅(以固成分含量计),并且进行搅拌,从而得到无定形二氧化硅分散体。然后将无定

形二氧化硅分散体和氧化铝水合物DISPERAL HP14相互混合使得无定形二氧化硅与氧化铝水合物之比为表1中列出的比率。随后,另外,向所得混合物添加离子交换水以致无定形二氧化硅和氧化铝水合物的总固成分含量为15质量%。因而,制备了无机颗粒分散液。

[0095] 表1

[0096] 无机颗粒分散液的制备条件

[0097]

分散液编号	比率 (无定形二氧化硅:氧化铝水合物)
分散液1-1	80:20
分散液1-2	0:100
分散液1-3	30:70
分散液1-4	55:45
分散液1-5	60:40
分散液1-6	90:10
分散液1-7	95:5
分散液1-8	100:0

[0098] 将所制备的无机颗粒分散液、聚乙烯醇水溶液、和硼酸水溶液(固成分含量:3质量%)以表2中列出的固成分含量比(所有无机颗粒:聚乙烯醇:硼酸)相互混合从而制备第一墨接收层形成用涂布液。在表2中的粘结剂的种类中,“R-1130”表示硅烷醇改性聚乙烯醇水溶液(通过将R-1130(KURARAY Co.,Ltd.制)的固成分含量调节至8质量%而制备的),“PVA235”表示聚乙烯醇水溶液(通过将PVA235(KURARAY Co.,Ltd.制)的固成分含量调节至8质量%而制备的)。表2还示出通过上述方法测量的无定形二氧化硅的平均粒径。

[0099] 表2

[0100] 第一墨接收层形成用涂布液的制备条件

[0101]

涂布液编号	无机颗粒分散液的种类	粘结剂的种类	比率 (所有无机颗粒:粘结剂:硼酸)
涂布液1-1	分散液1-1	R1130	100:30:0.32
涂布液1-2	分散液1-2	R1130	100:11:1.60
涂布液1-3	分散液1-3	R1130	100:16:1.12
涂布液1-4	分散液1-4	R1130	100:24:0.72
涂布液1-5	分散液1-5	R1130	100:25:0.64
涂布液1-6	分散液1-6	R1130	100:33:0.16
涂布液1-7	分散液1-7	R1130	100:34:0.08
涂布液1-8	分散液1-8	R1130	100:35:0
涂布液1-9	分散液1-1	R1130	100:25:0.32
涂布液1-10	分散液1-1	R1130	100:40:0.32
涂布液1-11	分散液1-1	R1130	100:50:0.32
涂布液1-12	分散液1-1	PVA235	100:14:0.32
涂布液1-13	分散液1-2	PVA235	100:11:1.60
涂布液1-14	分散液1-3	PVA235	100:12:1.12
涂布液1-15	分散液1-4	PVA235	100:13:0.72
涂布液1-16	分散液1-5	PVA235	100:13:0.64
涂布液1-17	分散液1-6	PVA235	100:15:0.16
涂布液1-18	分散液1-7	PVA235	100:15:0.08
涂布液1-19	分散液1-8	PVA235	100:15:0
涂布液1-20	分散液1-1	PVA235	100:13:0.32
涂布液1-21	分散液1-1	PVA235	100:20:0.32
涂布液1-22	分散液1-1	PVA235	100:30:0.32

[0102] <最表层形成用涂布液的制备>

[0103] 将胶体二氧化硅分散液(SNOWTEX AK-L,Nissan Chemical Industries,Ltd.制)、硅烷醇改性的聚乙烯醇水溶液(R-1130(KURARAY Co.,Ltd.制)的固成分含量:8质量%) 和硼酸水溶液(固成分含量:3质量%)以100:11:1.2的固成分含量比(无定形二氧化硅:聚乙

烯醇:硼酸)相互混合以制备最表层形成用涂布液。

[0104] <记录介质的生产>

[0105] 将所制备的第二墨接收层形成用涂布液、第一墨接收层形成用涂布液和最表层形成用涂布液(各涂布液的温度:40℃)使用滑动模头(slide die)以表3中列出的干燥涂布量(g/m^2)进行同时多层施涂至基材上,并且用150℃的热风干燥从而生产出各记录介质。

[0106] [评价]

[0107] <记录介质的表面的无光泽外观>

[0108] 所生产的记录介质的JIS Z 8741中规定的镜面光泽度使用光泽计VG2000(Nippon Denshoku Industries Co.,Ltd.制)在20°、60°和75°下测量。在记录介质的表面上任意选择的5个点处进行测量,并且计算平均值。记录介质的表面上的无光泽外观由测量的镜面光泽度来评价。评价基准如下。表3示出评价结果。

[0109] A:在20°、60°和75°下的镜面光泽度的最大值小于2.6%。

[0110] B:在20°、60°和75°下的镜面光泽度的最大值为2.6%以上且小于6.0%。

[0111] C:在20°、60°和75°下的镜面光泽度的最大值为6.0%以上。

[0112] <墨接收层的粘结性>

[0113] 将黑色纸张(sheet)放在所生产的记录介质上。在将15g/cm²的负荷施加至黑色纸张的同时将黑色纸张以恒定速度拉起10cm。粉末到黑色纸张的粘附量评价为黑色纸张的黑色光学浓度的残存率((粉末粘附前的黑色光学浓度-粉末粘附后的黑色光学浓度)/粉末粘附前的黑色光学浓度)。使用光学反射浓度计(商品名:530分光浓度计,X-Rite制)测量光学浓度。记录介质的墨接收层的粘结性由测量的光学浓度的残存率来评价。评价基准如下。表2示出评价结果。

[0114] A:光学浓度的残存率大于90%。

[0115] B:光学浓度的残存率为大于75%且90%以下。

[0116] C:光学浓度的残存率为75%以下。

[0117] <形成的图像的显色性>

[0118] 使用喷墨打印机(商品名:MG8230,CANON KABUSHIKI KAISHA制)以照相纸(光泽金)的模式在没有色彩校正的情况下将实黑图案打印在各个生产的记录介质的记录表面上。使用光学反射浓度计(商品名:530分光浓度计,X-Rite制)测量光学浓度。所形成的图像的显色性由测量的光学浓度来评价。评价基准如下。表3示出评价结果。

[0119] AA: 1.80以上

[0120] A: 1.70以上且小于1.80

[0121] B: 1.60以上且小于1.70

[0122] C: 小于1.60

[0123]

表3

记录介质的生产条件和评价结果

实施例编号	记录介质编号	第一墨接收层		第二墨接收层	最表层		评价结果		
		涂布液的种类	涂布量 (g/m ²)	涂布量 (g/m ²)	涂布量 (g/m ²)	涂布厚度 (μm)	记录介质的表面 的无光泽外观	墨接收层的 粘性	图像的显色性
实施例1	记录介质1	涂布液1-3	5.0	25.0	-	-	A	B	B
实施例2	记录介质2	涂布液1-4	5.0	25.0	-	-	A	B	A
实施例3	记录介质3	涂布液1-5	5.0	25.0	-	-	A	B	AA
实施例4	记录介质4	涂布液1-1	5.0	25.0	-	-	A	B	AA
实施例5	记录介质5	涂布液1-6	5.0	25.0	-	-	A	B	AA
实施例6	记录介质6	涂布液1-7	5.0	25.0	-	-	A	B	A
实施例7	记录介质7	涂布液1-9	5.0	25.0	-	-	A	B	AA
实施例8	记录介质8	涂布液1-10	5.0	25.0	-	-	A	A	AA
实施例9	记录介质9	涂布液1-11	5.0	25.0	-	-	A	A	A
实施例10	记录介质10	涂布液1-1	15.0	15.0	-	-	A	B	A
实施例11	记录介质11	涂布液1-1	10.0	15.0	-	-	A	B	AA
实施例12	记录介质12	涂布液1-1	1.0	29.0	-	-	A	B	AA
实施例13	记录介质13	涂布液1-1	0.7	29.3	-	-	B	B	AA
实施例14	记录介质14	涂布液1-1	5.0	25.0	1.0	1.0	A	A	AA
比较例1	记录介质15	涂布液1-1	5.0	-	-	-	A	B	C
比较例2	记录介质16	涂布液1-2	5.0	25.0	-	-	C	A	AA
比较例3	记录介质17	涂布液1-8	5.0	25.0	-	-	A	C	B
实施例15	记录介质18	涂布液1-14	5.0	25.0	-	-	A	B	B

[0124]

实施例16	记录介质19	涂布液1-15	5.0	25.0	-	-	-	A	B	A
实施例17	记录介质20	涂布液1-16	5.0	25.0	-	-	-	A	B	AA
实施例18	记录介质21	涂布液1-12	5.0	25.0	-	-	-	A	B	AA
实施例19	记录介质22	涂布液1-17	5.0	25.0	-	-	-	A	B	AA
实施例20	记录介质23	涂布液1-18	5.0	25.0	-	-	-	A	B	A
实施例21	记录介质24	涂布液1-20	5.0	25.0	-	-	-	A	B	AA
实施例22	记录介质25	涂布液1-21	5.0	25.0	-	-	-	A	A	AA
实施例23	记录介质26	涂布液1-22	5.0	25.0	-	-	-	A	A	A
实施例24	记录介质27	涂布液1-12	15.0	15.0	-	-	-	A	B	A
实施例25	记录介质28	涂布液1-12	10.0	15.0	-	-	-	A	B	AA
实施例26	记录介质29	涂布液1-12	1.0	29.0	-	-	-	A	B	AA
实施例27	记录介质30	涂布液1-12	0.7	29.3	-	-	-	B	B	AA
实施例28	记录介质31	涂布液1-12	5.0	25.0	1.0	1.0	-	A	A	AA
比较例4	记录介质32	涂布液1-12	5.0	-	-	-	-	A	B	C
比较例5	记录介质33	涂布液1-13	5.0	25.0	-	-	-	C	A	AA
比较例6	记录介质34	涂布液1-19	5.0	25.0	-	-	-	A	C	B

[0125] 虽然已参考示例性的实施方案描述了本发明,但将理解本发明不局限于所公开的示例性的实施方案。下述权利要求的范围应符合最宽泛的解释,以涵盖所有此类变型以及等同的结构和功能。