(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.[6]
B41M 5/00

(11) 공개번호 특1998-071460
(43) 공개일자 1998년10월26일

(21) 출원번호 특1998-004920
(22) 출원일자 1998년02월18일
(30) 우선권주장 97-033815 1997년02월18일 일본(JP)
97-049580 1997년02월19일 일본(JP)
97-106869 1997년04월10일 일본(JP)
97-101760 1997년04월18일 일본(JP)
(71) 출원인 캐논 가부시끼가이샤 미따라이 후지오
일본 도꾜도 오오따꾸 시모마루꼬 3쪼메 30방 2고
(72) 발명자 호소이, 노부유끼
일본 도꾜도 오오따꾸 시모마루꼬 3쪼메 30방 2고 캐논가부시끼가이샤 내
이시자끼, 아께미
일본 도꾜도 오오따꾸 시모마루꼬 3쪼메 30방 2고 캐논가부시끼가이샤 내
오마따, 아꼬
일본 도꾜도 오오따꾸 시모마루꼬 3쪼메 30방 2고 캐논가부시끼가이샤 내
미스다, 가쯔또시
일본 도꾜도 오오따꾸 시모마루꼬 3쪼메 30방 2고 캐논가부시끼가이샤 내
(74) 대리인 구영창, 장수길, 주성민

심사청구 : 있음

(54) 기록 매체 및 이를 사용하는 기록방법

요약

기판과 그 위에 형성된 알루미나 수화물을 함유하는 잉크 수용층을 포함하고, 상기 알루미나 수화물은 잉크 수용층 내에 무배향성으로 존재하고, 상기 잉크 수용층의 단면으로 전자선을 조사할 때 회절 패턴의 회절 강도 변동율(δ)은 5% 이하인 기록 매체가 제공된다.

대표도

도5

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 무배향성 알루미나 수화물이 잉크 수용층 내에서 어떻게 나타나는지를 보여주기 위해 투과 전자 현미경을 통해 관찰한 본 발명에 따른 기록 매체의 무배향성 알루미나 수화물을 함유한 잉크 수용층의 사진.

도 2는 회절계측기로 관찰한 본 발명의 기록 매체의 무배향성 알루미나 수화물을 함유한 잉크 수용층의 단면의 전자 회절 패턴.

도 3은 배향성 알루미나 수화물이 잉크 수용층 내에서 어떻게 나타나는지를 보여주기 위해 투과 전자 현미경을 통해 관찰한 비교예 1에 사용된 배향성 알루미나 수화물을 함유한 잉크 수용층의 사진.

도 4는 비교예 1에 사용된 배향성 알루미나 수화물을 함유한 잉크 수용층의 단면의 전자 회절 패턴의 사진.

도 5는 기판의 후면 상에 릴리이즈 라이너가 제공된 본 발명에 따른 기록 매체의 개략적 예시도.

도 6은 실시예 1과 비교예 1의 기록 매체를 브리스토(Bristow) 검사기를 사용하여 측정한 결과를 제시하는 그래프.

도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

1: 기판

2: 잉크 수용층

3: 접착제층

4: 릴리이즈 라이너

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 잉크젯 기록에 사용하기 적합한 기록 매체에 관한 것이다. 또한 그러한 기록 매체를 사용하는 잉크젯 기록 방법에 관한 것이다.

공지된 잉크젯 기록 시스템은 일반적으로 잉크 소액적을 기록 매체 상에 분사하여 매체 상에 그림 및(또는) 문자를 생성하거나 기록하는 하나 이상의 노즐을 포함한다. 이들 시스템은 기록에 사용되는 색상 및 패턴 면에서 매우 다양하며 특히 불쾌한 소음을 내지 않고, 광그래피와는 달리 현상 및 고착 단계가 필요치 않아 고속 기록에 적합하다. 그러므로, 특히 프린터, 복사기, 워드 프로세서, 팩시밀리 및 플로터를 포함하는 정보 관련 장치 분야에서 여러 가지 용도로 그 쓰임이 증가하고 있다. 그밖에, 저가의 디지털 카메라, 디지털 비데오 리코더 및 스캐너 판매의 최근 성장과 개인용 컴퓨터가 널리 보급되는 것들을 고려하면, 잉크젯 기록 시스템은 내부에 저장된 화상을 생성하는 출력 장치로서 각광을 받을 것으로 기대된다. 실제로, 은할로겐화물 유형 칼라 광그래픽 및 플레이트 시스템의 멀티 칼라 인쇄와 경쟁할 만한, 보다 빠른 기록 속도와 증강된 고선명도 및 완전 칼라화된 기록능의 조건에 부합되는 잉크젯 기록 시스템에 대한 연구에 주력하고 있다. 그러나, 최근 기술 개발의 과정 중에, 기록 매체에 보다 중점을 두어야 할 것으로 인식되었다.

많은 다양한 기록 매체가 잉크젯 기록을 대상으로 제안되었다. 예를 들면, 일본 특허 출원 공개 제 52-53012호는 작은 크기의 종이 상에 코팅 페인트를 도포하여 제조한 잉크젯 기록 용 종이의 한 유형을 개시한다. 일본 특허 출원 공개 제 53-49113은 분말형 우레아-포말린 수지가 혼입된 종이를 수용성 중합체 물질로 함침시켜 제조한 잉크젯 기록 용 종이의 다른 유형을 공개하였다. 일본 특허 출원 공개 제 55-5830은 지지체의 표면 상에 잉크 흡수성 코팅층을 형성시켜 제조한 잉크 젯 기록 용 종이의 또다른 유형을 공개하였다. 일본 특허 출원 공개 제 55-51583에는 잉크젯 기록 용 종이의 코팅층 내에 함유되는 안료로서 비결정질 실리카를 사용하는 것에 대해 서술되어 있다. 일본 특허 출원 공개 제 55-146786에는 수용성 중합체 물질의 코팅층을 사용하는 것이 서술되어 있다.

최근, 기록 매체로서 종래의 기록 매체와 비교하여 잇점을 갖는, 알루미나 수화물에 대해 주목하고 있다. 즉, 알루미나 수화물은 잉크 중에 염료를 고착시키는 뛰어난 능력과 그의 + 전하량에 기인한 증강된 발색 능력을 보여 매우 광택 있는 화상을 형성시킬 수 있다. 일본 특허 출원 공개 제 7-232475는 잉크 흡수도를 증강시키고 잉크가 번지는 것을 방지하기 위해 알루미나 수화물을 사용한 기록 매체를 개시하였다. 또한 미국 특허 제 4,879,166호 및 5,104,730호 및 일본 특허 출원 공개 제 2-276670호, 4-37576호 및 5-32037호는 각각 모조 베마이트 구조를 갖는 알루미나 수화물층을 포함하는 기록 매체에 대해 서술하고 있다.

그러나, 알루미나 수화물을 함유한 기록 매체가 정교한 화상을 신속하게 생성함에 있어서 은할로겐화물 유형 광그래피 및 멀티 칼라 인쇄와 충분히 대적하기에는 하기와 같은 선결 과제가 많이 있다.

(1) 단시간에 정교한 칼라 화상을 인쇄하는 경우, 다량의 잉크가 기록 매체의 표면에 도포되어야 하기 때문에, 도포된 잉크가 매체의 공극 내로 충분히 흡수되지 못하고 잉크수용면 위로 번지거나 흘러 매체 상의 화상을 망칠 수 있다.

(2) 기록 매체는 고속 인쇄를 위해 신속하게 잉크를 흡수해야 하며, 도포된 잉크가 충분히 빠른 속도로 흡수되지 않았을 때는 잉크가 비딩이 발생될 수 있다. 본원에서 비딩는 기록 매체 상에 놓인 잉크 도트 중 일부 또는 전체가 인접한 도트와 섞여 잉크가 매체에 충분히 흡수되기 전에 매체 상에 형성된 화상을 번지게하는 현상을 나타내는 것으로 사용되었다.

(3) 일본 특허 출원 공개 제 3-281384호는 칼럼 형태로서 특정 방향으로 배향된 응집체를 형성하는 알루미나 수화물 및 이 알루미나 수화물을 사용하여 잉크 수용층을 형성하는 방법을 개시하였다. 일본 특허 출원 공개 제 2-276670호는 알루미나 솔의 필라멘트 다발을 개시하였다. 그러나, 알루미나 수화물의 필라멘트 형 입자 또는 칼럼형 입자는 입자의 가장 자리를 따라 전하가 집중되는 현상을 보이기 때문에 쉽게 그리고 조밀하게 응집될 수 있을 것으로 예상되며 따라서 잉크를 잉크 수용층 내로 침투시키기 어렵다. 그 결과, 위와 같은 알루미나 수화물은 비딩이 쉽게 발생하여 단 기간에 고도로 정교한 칼라 화상을 생성하는데 사용되는 잉크에는 적합하지 않다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서 위에 지적한 문제점들을 고려하여 본 발명의 첫 번째 목적은 여러 가지 조성을 갖는 잉크와 함께 사용될 수 있고 잉크의 번짐 및 비딩 발생 없이 잉크를 흡수할 수 있는 정교한 화상 기록 용 기록 매체를 제공하는 것이다. 본 발명의 두 번째 목적은 그러한 기록 매체를 사용하는 잉크젯 기록 방법을 제공하는 것이다.

본 발명에 따르면, 기판과 표면에 형성된 알루미나 수화물을 함유하는 잉크 수용층을 포함하며, 상기 알루미나 수화물이 잉크 수용층 내 무배향성으로 존재하고, 전자선을 잉크 수용층의 단면으로 조사했을 때, 굴절 패턴 의 굴절 강도 변동율 δ가 5% 이하인 기록 매체가 제공된다.

본 발명에 따르면, 잉크 소적을 앞서 서술한 기록 매체 상에 분사하고 도포함에 따른 잉크젯 기록 방법이 제공된다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 기록 매체는 필수 구성 성분으로서 무배향성 알루미나 수화물을 함유한다. 이는 기판과 이 기판 상에 형성된 알루미나 수화물을 함유하는 잉크 수용층 및 결합제를 포함한다. 알루미나 수화물은 잉크 수용층 내에서 무배향성인 것으로 관찰된다. 보다 구체적으로 도 1의 사진(확대력 200,000의 투과 전자 현미경을 통해 관찰)에서 알수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 기록 매체 내에 함유된 알루미나 수화물의 입자는 어떠한 방향으로 배향되어 있지 않으며(무배향성) 알루미나 수화물은 임의의 배향성 결정면을 갖지않아 전자선이 어떠한 결정면에 의해서도 강하게 회절되지 않는다. 그리하여 도 2의 전자 회절 패턴에서 알수 있는 바와 같이, 모든 회절 링은 모든 결정면에 대해 실질적으로 동일한 강도의 회절 패턴을 보인다. 한편, 도 3의 사진(확대력 200,000의 투과 전자 현미경을 통해 관찰)에서 특정 방향으로 배향된 알루미나 수화물(베마이트)의 필라멘트 다발은 결정면에 의해 생성되는 강한 전자 회절 및 그에 따른 도 4의 사진(전자 회절 패턴)에 나타난 바와 같이 결정면의 회절 링 내의 강한 변동을 보인다. 본 발명의 목적을 위해, 알루미나 수화물은 하기 반응식 1로 정의되는 조건을 만족시킨다. 즉 기록 매체를 매체의 표면으로부터 기부 바닥까지 절단하고 노출된 잉크 수용층의 단면을 전자선으로 조사하면, 공동축을 중심으로 배열된 고리의 회절 패턴이 얻어진다. 이 회절 패턴에서, 반응식 1로 나타내어지는 회절 강도 변동율 δ는 5% 이하이다.

반응식 1

$$\delta = [(I_{max} - I_{min}) - / (I_{max} + I_{min})] \times 100$$

상기 식에서,

Imax는 링 모양의 회절 패턴 내에서 최대 회절 강도를 나타내고,

Imin은 링 모양의 회절 패턴 내에서 최소 회절 강도를 나타낸다.

잉크 흡수 속도는 상기 조건이 만족될 때 비딩의 발생을 효과적으로 방지할 만큼 높다.

본 발명에서 알루미나 수화물은 하기 화학식으로 나타내어진다.

화학식 1

$$Al_2O_{3-n}(OH)_{2n} \cdot mH_2O$$

상기 식에서

n은 0, 1, 2 또는 3의 정수를 나타내고,

m은 0 내지 10, 바람직하게는 0 내지 5의 값을 나타내지만,

n 및 m이 동시에 모두 0이어서는 안된다. 대부분의 경우, 화학식 1에서 mH_2O는 결정 격자의 형성과는 무관한 물 분자를 나타내며 따라서 화합물로부터 쉽게 방출될 수 있으며 m은 정수일 수도 있고 정수가 아닐 수도 있다. 그밖에, m 은 물질을 소성시킬 경우에는 0이 될 수 있다. 알루미나 수화물은 알루미늄 알콕사이드 또는 알루민산나트륨의 가수분해와 같은 적당한 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다. 로켁(Rocek) 등은 알루미나 수화물의 다공성 구조는 침착 온도, 용액의 pH 값, 숙성 시간, 사용된 계면활성제 및 기타 인자에 영향을 받는다고 보고하였다[Collect czech Chem Commun, Vol. 56, 1253-1262, 1991). 이들은 또한 모조 베마이트이 알루미나 수화물 내에서 세모형일 수도 있고 세모형이 아닐수도 있음을 보고하였다(Rocek J. 등, Applied catalysis, Vol. 74, 29-36, 1991). 본 발명에서, 알루미나 수화물은 방추형이며 1 내지 4의 평균 아스펙트비를(aspect ratio) 보인다. 평균 아스펙트비은 각각의 입자의 장축 길이를 단축 길이로 나누어 결정할 수 있다. 각 입자의 프로파일은 이후 설명될 하기 절차에 의해 투과 전자 현미경을 통해 관찰한다.

질소 흡착/탈착 기술을 사용하여 주어진 알루미나의 BET 비표면적, 공극 반경 분포 및 공극 부피와 그러한 알루미나 수화물을 함유한 잉크 수용층의 공극 반경 분포 및 공극 부피를 동시에 측정할 수 있다. 본 발명에서, 무배향성 알루미나 수화물은 70 내지 300 ㎡/g의 비표면적을 보이는 것이 바람직하다. 만일 BET 비표면적이 상기 정의된 하한치 보다 작다면, 공극 반경 분포는 넓은 면에 우선적으로 치우칠 수 있으며 잉크 중에 함유된 염료가 만족스럽게 흡수되지도, 고정되지도 않을 수 있다. 한편, 상한치를 초과하는 값이라면, 알루미나 수화물은 잉크 수용층 내에 만족스럽게 분산되지 않아 공극 반경 분포를 정확히 조절하기가 어려울 수 있다.

본 발명의 목적을 위해, 알루미나 수화물은 알루미늄 알콕사이드 또는 질산나트륨 및 알루민산나트륨의 가수분해/탈응집을 통해 제조한다. 실시예를 통해 이후 서술되겠지만, 1 내지 4의 아스펙트비을 갖는 방추형 입자 형태의 알루미나 수화물은 2 단계 결정 성장 과정을 이용하여 얻을 수 있다(본 발명이 이 방법에 제한되지 않음). 대안으로는 예를 들어, 알루미늄 알콕사이드 또는 질산 알루미늄 및 알루민산 나트륨의 가수분해를 통해 알루미나 하이드로겔 슬러리를 형성한 후, 얻어진 슬러리를 분무 건조시켜 분말 형태의 알루미나 수화물을 생성하고나서 산성 용액 내로 분산시키고, 그 용액에 알루민산 나트륨을 첨가하여 재결정 및 결정 성장을 통해 원하는 알루미나 수화물을 제조할 수 있다. 결정 성장 속도를 증가시키면 무배향성이고 이방성도가 낮은 알루미나 수화물을 얻기가 쉬움을 주목해야한다.

본 발명에 따른 기록 매체는 안료로서 앞서 서술한 바와 같은 무배향성 알루미나 수화물 및 결합제(알루미나 수화물의 분산 용액)를 함유하는 용액을 기판에 도포하여 잉크 수용층을 형성함으로써 제조한다. 잉크 수용층의 물리적 특성은 사용된 무배향성 알루미나 수화물 뿐만 아니라 사용된 결합제의 유형, 코팅

용액의 농도, 점도 및 분산도, 헤드를 포함한 어플리케이터, 도포 속도 및 건조 조건을 포함한 다양한 변수의 함수로서 결정된다. 그러므로, 본 발명에 따른 잉크 수용층을 제조하는 조건은 최적의 상태로 조심스럽게 조정해야 한다. 본 발명에 따른 잉크 수용층의 공극은 공극 반경 분포에서 30 내지 200 Å에서 최대값을 보인다. 최대 공극 반경이 상기 정의된 상한치를 넘는 경우에는 도포된 잉크의 흡수 및 고착이 불량하여 기록 매체 상에 형성된 화상이 번질 수 있다. 한편, 최대 공극 반경이 하한치 보다 작은 경우에는, 도포된 잉크가 기록 매체에 흡수되는 것이 불량하여 비딩이 발생될 것이다.

유사하게, 잉크 수용층 내 알루미나 수화물의 공극은 공극 반경 분포에서 30 내지 200 Å에서 최대값을 보이는 것이 바람직하다. 잉크 수용층의 최대 공극 반경이 함유된 알루미나 수화물의 최대 공극 반경에 좌우됨을 주목해야 한다.

본 발명에 따른 기록 매체에 무배향성 알루미나 수화물과 함께 사용되는 결합제는 폴리비닐 알콜 및 그의 변성체, 전분 및 그의 변성체, 젤라틴 및 그의 변성체, 아라비아 고무, 카르복시메틸 셀룰로오즈, 하이드록시에틸 셀룰로오즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로오즈 및 기타 셀룰로오즈 유도체, SBR 라텍스, NBR 라텍스, 메틸메타크릴레이트-부타디엔 공중합체의 라텍스 및 다른 컨쥬게이트 디엔 공중합체의 라텍스, 관능기 변성 중합체의 라텍스, 에틸렌비닐 아세테이트 공중합체의 라텍스 및 다른 비닐 유형 공중합체의 라텍스, 폴리비닐피롤리돈, 말레산 무수물 및 그의 공중합체 및 아크릴레이트 공중합체를 포함하는 적당한 수용성 중합체로부터 선택될 수 있다. 상기 결합제 중 임의의 것을 단독으로 또는 배합하여 사용할 수 있다. 본 발명에서, 무배향성 알루미나 수화물 대 결합제의 혼합 중량비는 1:1 내지 30:1, 바람직하게는 5:1 내지 25:1이다. 결합제가 상기 정의된 범위 보다 적을 경우에는, 결과되는 잉크 수용층의 기계적 강도가 부족하고 결국에는 분쇄 및 박리가 초래될 것이다. 한편 상기 범위 보다 클 경우에는 공극 부피가 작아지고 따라서 잉크 수용층의 잉크 흡수도가 저하될 수 있다.

본 발명에서, 알루미나 수화물 분산제, 증점제, pH 조절제, 윤활제, 유동성 조절제, 계면활성제, 소포제, 내수화제, UV 흡수제 및(또는) 항산화제를 필요에 따라 알루미나 수화물 및 결합제에 첨가할 수 있다.

본 발명의 목적을 위해, 본 발명에 따른 기록 매체의 잉크 수용층의 기판은 적합한 크기로 재단된 종이, 재단되지 않은 종이, 대개 폴리에틸렌을 사용하여 수지 코팅된 종이 또는 다른 유형의 종이 또는 열가소성 필름 또느 천과 같은 다른 물질 시이트로 제조할 수 있다(어떠한 제약에도 구애되지 않음).

화상의 질 면에서 은할로겐화물 광그래피와 비견할 만한 기록 매체를 제조하려면, 기판이 120 g/㎡ 이상, 보다 바람직하게는 150 내지 180 g/㎡의 기초 중량을 갖고 목재 펄프와 같은 섬유상 물질로 제조되는 것이 바람직하다.

본 발명의 목적을 위해, 잉크 수용층은 다층 구조를 가질 수 있다. 예를 들면, 기판 상에 순서대로 적층된 황산바륨을 함유한 다공성의 제 1 잉크 수용층 및 무배향성 알루미나 수화물을 함유한 제 2 잉크 수용층을 포함할 수 있다.

황산바륨을 사용할 때는, 기록 매체의 백색도 및 내광성을 개선하기 위해 가능한한 많이 정제해야 한다. 하부 제 1층의 황산바륨은 하부층의 표면 평활도을 개선하기 위해 바람직하게는 0.4 내지 1.0 ㎛, 보다 바람직하게는 0.4 내지 0.8 ㎛의 평균 입자 직경을 갖는다. 만일 평균 입자 직경이 0.4 ㎛ 이하이면, 기록 매체의 백색도, 광택 및 용매 흡수능은 저하될 것이다. 한편, 평균 입자 직경이 1.0 ㎛를 넘으면, 기록 매체의 백색도 및 광택이 또한 저하될 것이다.

황산 바륨을 제자리에 결합시키기 위한 결합제로서 젤라틴을 사용하는 것이 바람직한데, 이는 젤라틴이 황산바륨과 거의 유사한 굴절율을 가져, 둘 사이의 계면 어디에서도 크게 빛을 굴절시키지 않기 때문이다.

본 발명의 목적을 위해, 젤라틴을 산 또는 알칼리로 처리할 수 있다. 본 발명의 목적을 위해 기판에 도포할 용액을 제조할 때 황산 바륨의 100 중량부에 6 내지 12 중량부의 젤라틴을 첨가하는 것이 바람직하다. 대개, 황산크롬, 알룸 크롬, 포말린 또는 트리아진이 젤라틴 결합에 사용되지만, 쉽게 처리할 수 있는 크롬 알룸을 사용하는 것이 바람직하다. 브릿징제는 젤라틴 100 중량부에 0.2 내지 4 중량부를 첨가하는 것이 바람직하다.

황산 바륨은 충분한 잉크 용매 흡수능 및 원하는 평활도를 갖는 기록 매체를 제공하기 위해 황산 바륨을 함유한 용액의 고체 함량 면에서 20 내지 40 g/㎡ 범위 내로 기판에 첨가하는 것이 바람직하다. 용액은 어떠한 방법으로도 도포하고 건조시킬 수 있지만, 수퍼 칼렌더와 같은 표면 평활화 작업을 마무리 단계에서 수행하고, 제 1 잉크 수용층이 87% 이상의 백색도를 갖고 표면의 벡크(Bekk) 평활도가 400 초 이상인 것이 바람직하다.

한편 표면의 베크 평활도는 600 초 이하인 것이 바람직하고 500 초 이하인 것이 보다 바람직한데, 이는 너무 평활한 표면은 잉크 흡수가 불량할 수 있기 때문이다.

도 5에 도시된 바와 같이 본 발명에 다른 기록 매체의 기판(1)에는 기록 매체가 접착될 수 있도록 감압성 접착제층(3)과 같은 접착제층에 의해 후면(잉크 수용층(2)을 갖는 면의 반대면) 상에 릴리이즈 라이너(4)가 제공될 수 있다. 이러한 배치에 의해, 기록 매체는 릴리이즈 라이너(4)를 박리시킴으로써 적당한 표면에 부착될 수 있다.

또한 본 발명에는 잉크 수용층 상에 표면층으로서 열가소성 수지 입자를 포함하는 다공성층이 제공되어 도포된 잉크가 다공성층을 통해 잉크 수용층의 하위층에 도달함으로써 그 위해 하상을 형성하고, 이어서 다공성 표면층이 비공극성이 될 대, 높은 광학 밀도와 탁월한 내후성을 갖는 인쇄를 얻을 수 있다.

본 발명에 사용된 열가소서 수지 입자는 라텍스로 형성된 입자가 바람직하다.

본 발명의 목적을 위해, 잉크 수용층은 무배향성 분산 알루미나 수화물을 함유한 용액을 어플리케이터를 사용하여 기판의 표면 상에 도포하고 도포된 용액을 건조시킴으로써 기판을 형성할 수 있다. 본 발명에서는 블레이드 피복기, 공기 나이프 피복기, 롤 피복기, 커튼 피복기, 바 피복기,그라비어 피복기 또는 분무기를 어플리케이터로서 사용할 수 있다. 무배향성 알루미나 수화물의 분산 용액은 건조된 코팅으로

서 바람직하게는 0.5 내지 60 g/㎡, 보다 바람직하게는 5 내지 45 g/㎡의 속도로 기판의 표면에 도포된다. 필요에 따라 형성된 잉크 수용층의표면을 칼렌더 기계를 사용하여 평활화할 수 있다.

본 발명에 따른 잉크젯 기록 방법은 상기한 기록 매체를 사용한다. 잉크 소적들을 기록 매체 상에 분사하여 매체 상에 화상 및(또는) 문자를 형성하고 기록한다. 버블젯 시스템 또는 압전기 시스템을 본 발명에 다른 잉크젯 기록 방법과 함께 사용할 수 있지만, 버블젯 시스템이 고속에서 정밀한 문자 인쇄에 더 적합하기 때문에 바람직할 수 있다. 수성 잉크를 사용하는 것이 바람직하며 염료 또는 안료로 채색할 수 있다.

본 발명의 기록 매체가 표면층을 갖는 경우, 이 표면층은 잉크를 도포하여 화상을 형성한 후 열처리에 가하여 비공극성(투과성)으로제조한다. 다공성을 위와 같은 처리에 가하면, 기록 매체 상에 형성된 화상의 내수성 및 내광성과 같은 내후성이 개선되고 화상에 우수한 광택을 부여할 수 있다.

이제, 본 발명을 실시예를 통해 보다 상세히 서술할 것이나, 이 것으로 본 발명이 제한되어서는 안된다. 견본의 물리적 특성은 하기 방법을 따라 관찰하였다.

(1) BET 비표면적 , 공극 반경 분포 및 공극 부피

견본을 질소 흡착/탈착법(Omnisorp 360(상품명, 쿨터 캄파니(Coulter Co.)로부터 구입 가능)을 사용)에 의해 관찰하기 전에 충분히 가열하고 탈기하였다.

(2) 알루미나 수화물의 관찰(아스펙트비 및 입자 프로파일)

견본은 분말 형태의 알루미나 수화물로부터 직접 제조하거나 또는 탈이온수 내에 1 내지 2% 농도로 분산시키고나서 콜로디온 코팅된 구리 덩어리를 사용하여 용액에 침지하여 과잉의 물을 제거함으로써 제거하였다. 잉크 수용층을 관찰하기 위해, 각각 기록 매체를 마이크로톰을 사용하여 500 내지 4,00 Å의 매우 얇은 구획으로 절단하여 제조하였다. 그리고나서 제조한 견본을 투과 전자 현미경(H-800, 상품명; 히타치 캄파니(Hitachi Co.)로부터 구입가능)을 통해 관찰하였다. 평균 아스펙트비은 각 입자의 장축 길이를 단축 길이로 나누어 결정하였다.

(3) 선택된 영역 전자 회절 패턴 및 회절 강도 변동율의 측정

기판과 잉크 수용층을 포함하는 각 기록 매체를 마이크로톰을 사용하여 700 ± 100 Å의 매우 얇은 단편으로 절단하여 견본을 제조하였다. 회절을 위해 선택된 영역은 2,000 Åφ로 정의하고 10 개의 다른 단면에서 관찰된 값의 평균을 내었다. 잉크 수용층의 각 단면의 전자 회절을 전자회절계측기(H-800, 상품명; 히타치 캄파니로부터 구입가능)를 사용하여 관찰하였고 회절 패턴의 회절 강도를 화상 플레이트(후지 포토 필름 캄파니(Fuji Photo Film co.)로부터 구입 가능) 상에 이동시켜 각 격자 평면에 대한 회절 패턴의 강도 분포를 관찰하였다. 회절 강도 변동율를 상기 반응식 1로 결정하였다.

(4) 인쇄 특성

㎜ 당 노즐 16 개의 비율로 배열된 128 개의 노즐을 갖고, 이후 서술될 조성을 갖는 잉크를 갖는 Y(황색), M(자홍색), C(청색) 및 Bk(흑색) 잉크젯 헤드를 갖는 칼라 잉크젯 프린터를 사용하여 견본 상에 잉크젯 인쇄를 실시하였다.그리고나서 잉크 흡수, 화상 밀도, 번짐 및 비딩 발생에 대해 관찰하였다.

1 잉크 흡수성

이후 서술되는 조성을 갖는 잉크를 사용하여 단일 칼라 인쇄 및 멀티 칼라 인쇄로 견본을 고체 인쇄하고, 기록 매체의 인쇄된 영역을 손가락 끝으로 눌러 보아 견본 표면의 잉크 흡수성을 검사하였다. 단일 칼라 인쇄에서 단위 면적 당 잉크의 양을 100%로 정하였다. 단위 면적 당 잉크의 양이 300%일 때 손가락 끝으로 눌러 잉크가 번지지 않은 멀티 칼라 인쇄를 A로 표시하고 단위 면적 당 잉크의 양이 300%일 때는 손가락 끝으로 눌러 잉크가 번지고 200%일 때는 번지지 않은 멀티 칼라 인쇄를 B로 표시하였다.

광학 밀도

하기 잉크 조성 1을 갖는 각각 Y, M, C 및 Bk 잉크를 사용하여 얻은 고체 프린트를 멕베쓰 굴절 밀도계측기 RD-918을 사용하여 광학 밀도를 관찰하였다.

3 번짐 및 비딩 발생

하기 잉크 조성 1을 갖는 잉크를 사용하여 단색 인쇄 및 다색 인쇄로 견본을 고체 인쇄하고 각 견본을 표면 번짐에 대해 관찰하였다. 비딩 발생에 대해서는 견본을 하기 조성을 갖는 잉크 두가지 유형을 사용하여 단색 인쇄 및 다색 인쇄로 고체 인쇄하고 각각의 견본을 비딩 발생에 대해 육안으로 관찰하였다. 단색 잉크로 인쇄한 단위 면적당 잉크의 양을 100%로 정하였다. 단위 면적 당 잉크의 양이 300%일 때 번짐 및 비딩 발생이 관찰되지 않은 다색 인쇄를 A로 표시하였고, 단위 면적 당 잉크의 양이 300%일 때는 번짐 및(또는) 비딩 발생이 관찰되지 않고 단위 면적 당 잉크의 야이 200%일 때는 관찰되는 다색 인쇄를 B로 표시하였다.

하기 조성은 중량을 기준으로 나타내었다.

(잉크 조성 1)

염료(Y, M, C 또는 Bk) : 5 중량부

에틸렌 글리콜 : 10 중량부

폴리에틸렌 글리콜 : 10 중량부

물 : 75 중량부

(잉크 조성 2)

염료(Y, M, C 또는 Bk) : 5 중량부

에틸렌 글리콜 : 15 중량부

폴리에틸렌 글리콜 : 10 중량부

물 : 75 중량부

(염료)

Y: C. I. 다이렉트 옐로우 86

M: C. I. 액시드 레드 35

C: C.I. 다이렉트 블루 199

Bk: C. I. 후드 블랙 2

실시예 1 내지 3

미국 특허 제 4,242,271호 또는 4,202,870호에 기판된 방법에 의해 알루미늄 옥타옥사이드를 합성 제조하고 가수분해하여 알루미나 슬러리를 생성하였다. 알루미나의 고체 함량이 5%이도록 알루미나 슬러리에 물을 첨가하였다. 이후, 슬러리를 80℃에서 10 시간 가열하여 반응을 숙성시키고 얻어진 교질 용액을 분사하고 건조시켜 알루미나 수화물을 생성하였다. 이어서 얻어진 알루미나 수화물을 질산을 사용하여 pH를 5로 조정한 탈이온수에 혼합 분산시켰다. 그리고나서, 혼합물을 95℃로 가열하고 알루민산나트륨을 첨가하여 pH를 10으로 올렸다. 혼합물을 5 시간(실시예 1), 10 시간(실시예 2) 및 15 시간(실시예 3) 동안 숙성시켜 실시예 1 내지 3의 견본을 제조하였다. 교질 용액을 탈염하고나서 아세트산을 첨가하여 탈응집시켰다. 교질 용액을 건조시켜 얻은 알루미나 수화물 생성물을 X-선 회절계측기로 관찰할 때, 모조 베마이트인 것으로 나타났다. 투과 전자 현미경으로 관찰했을 때, 모든 알루미나 수화물 생성물은 방추형 입자 형상으로 밝혀졌다. 상술한 측정에 의해 얻어진 알루미나 수화물 생성물의 물리적 특성을 표 1에 열거하였다. 폴리비닐 알콜 PVA117(상품명; 쿠라라이 캄파니(Kuraray Co.)로부터 입수 가능)을 탈이온수에 용해시켜 10 중량% 용액을 생성하였다. 세 개의 알루미나 수화물 생성물의 각 교질 용액을 농축시켜 15 중량% 용액을 생성하였다. 그리고나서 알루미나 수화물의 교질 용액 및 폴리비닐 알콜 용액을 고체 알루미나 수화물 및 고체 폴리비닐 알콜의 중량비가 10:1이도록 서로 혼합하고 혼합물을 교반하여 분산용액을 얻었다. 이어서, 분산 요액을 다이 피복기를 사용하여 100 ㎛ 두께 PET 필름(Lumirror, 상품명; 토라이 캄파니(Toray Co.)로부터 구입 가능)에 도포하고 건조시켜 잉크 수용층을 생성하였다. 도 1은 잉크 수용층의 단면을 보여주는 사진(확대력 200,000의 투과 전자 현미경을 통해 관찰)이다. 알루미나 수화물이 무배향성 방추형 입자임을 알 수 있다. 그리고나서 단면을 전자 회절계측기를 사용하여 더 관찰하였다. 도 2는 전자 회절계측기로 찍은 사진을 제시한다. 표 2는 상술한 방법에 의해 얻어진 잉크 수용층의 물리적 특성을 요약하여 보여준다.

[실시예 4]

알루미나 수화물의 교질 용액을 질산알루미늄의 수용액 및 알루민산 나트륨 수용액의 가수분해를 통해 합성 제조하였다. 각 물질의 농도 및 양은 고체 알루미나 수화물의 농도가 5%이고 알루민산 나트륨을 첨가한 후 생성물이 pH 9이도록 조절하였다. 이후, 생성물을 90℃에서 10 시간 동안 가열하여 숙성시켰다. 얻어진 교질 용액을 탈염하고 나서 분무-건조시켜 알루미나 수화물을 생성하였다. 그리고나서 얻어진 알루미나 수화물을 질산을 사용하여 pH를 5로 조정한 탈이온수에 혼합 분산시켰다. 그리고나서, 혼합물을 95℃로 가열하고 알루민산나트륨을 첨가하여 pH를 10으로 올렸다. 혼합물을 15 시간 3) 동안 숙성시켜 교질 용액을 제조하였다. 얻어진 교질 용액을 탈염하고나서 아세트산을 첨가하여 탈응집시켰다. 교질 용액을 건조시켜 얻은 알루미나 수화물 생성물을 X-선 회절계측기로 관찰할 때, 모조 베마이트인 것으로 나타났다. 투과 전자 현미경으로 관찰했을 때, 모든 알루미나 수화물 생성물은 방추형 입자 형상으로 밝혀졌다. 상술한 측정에 의해 얻어진 알루미나 수화물 생성물의 물리적 특성을 표 1에 열거하였다. 잉크 수용층이 형성되고 그의 전자 회절 및 물리적 특성을 실시예 1 내지 3에서와 같이 측정하였다. 표 2가 얻어진 결과를 요약적으로 제시한다.

[실시예 5]

알루미나 수화물의 교질 용액을 실시예 4에서와 같이 질산 알루미늄의 수용액 및 알루민산 나트륨의 수용액의 가수분해를 통해 합성 제조하였다. 먼저, 알루민산 나트륨의 수용액을 질산알루미늄 수용액에 pH 5가 되도록 첨가하여 알루미나 수화물의 결정을 침착시키고나서 혼합물을 30℃에서 2 시간 동안 일정하게 교반하며 방치하였다. 이후, 알루민산 나트륨을 다시 첨가하여 pH를 9로 조정하고 혼합물을 90℃에서 10 시간 동안 숙성시켰다. 고체 알루미나 수화물의 농도를 합성 이후 5%가 되도록 조정하였다.

이어서 얻어진 교질 용액을 실시예 4에서와 같이 처리하여 알루미나 수화물을 생성하였다. 알루미나 수화물 생성물의 물리적 특서을 실시예 1에서와 같이 측정하고 표 1에 또한 열거하였다. 본 발명의 기록매체를 제조하고 전자 회절계측기 및 잉크 수용층의 물리적 특성을 실시예 1에서와 같이 관찰하였다. 표 2에 얻어진 결과를 요약하여 제시하였다.

[실시예 6]

알루미나 수화물을 혼합물을 알루미나 수화물의 결정 침착 후 pH 5에 4 시간 동안 방치하는 것을 제외하고는 실시예 5에서와 같이 제조하였다.

알루미나 수화물 생성물의 물리적 특성을 실시예 1에서와 같이 측정하였고 표 1에 또한 열거하였다. 잉크 수용층이 형성되고 전자 회절계측기로 관찰하였으며 실시예 1에서와 같이 그의 물리적 특성을 분석하였다. 표 2에 얻어진 결과가 요약되어 제시되었다.

[실시예 7]

기판을 75 ㎛ 두께 PET 필름으로 대체하고 건조된 잉크 수용층의 두께가 약 30 ㎛인 것을 제외하고는 실시예 1에서와 같이 잉크 수용층을 제조하였다.

기초 중합체로서 아크릴레이트 유형 공중합체를 사용하여 점착성 라벨 용으로 제조된 감압성 접착제를 블레이드 피복기를 사용하여 두게 약 50 ㎛로 릴리이즈 라이너에 도포하였다. 그리고나서 릴리이즈 라이너를 제조된 기록 매체의 PET 필름의 후면에 도포하여 기록 시이트를 생성하였다. 얻어진 기록 매체는 릴리이즈 라이너를 박리함으로써 임의의 적당한 표면에 접착시킬 수 있다.

[비교예 1]

알루미나 수화물(교질 용액)를 알루미늄 이소프로폭사이드의 가수분해/탈응집을 통해 필라멘트 다발(세모형) 형태로 합성 제조하였다. 그리고나서 잉크 수용층을 그로부터 제조하고 실시예 1에서와 같은 잉크 수용층을 사용하여 기록 매체를 제조하였다. 잉크 수용층의 단면을 투과 전자 현미경 및 전자 회절계측기를 통해 관찰하고 잉크 수용층의 물리적 특성을 측정하였다. 얻어진 알루미나 수화물의 물리적 특성 및 잉크 수용층의 물리적 특성을 표 1 및 2에 요약하여 제시하였다. 도 6은 토요-세이끼 매뉴팩츄어링(Toyo-Seiki Manufacturing)으로부터 구입가능한 Bristow 검사기를 사용하여 실시예 1 및 비교에 1의 기록 매체 견본의 잉크 흡수성을 측정한 결과를 제시한다. 도 6은 접촉 시간(밀리초$^{1/2}$)와 액체 투과량(㎖/㎡)의 관계를 보여준다. 도 6에서 알 수 있는 바와 같이, 잉크는 배향성 알루미나 수화물의 잉크 수용층을 포함하는 기록 매체 보다 무배향성 알루미나 수화물의 잉크 수용층을 포함하는 기록 매체에 의해 보다 빨리 흡수된다.

[표 1]

물리적 특성/샘플	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	비교예 1
평균 아스펙트율	3	3	2	3	3	4	10
최대 공극 반경	50	85	125	90	89	92	84
BET 비표면적 (㎡/g)	231	158	75	150	153	156	187
공극 부피 (cc/g)	0.65	0.78	0.84	0.81	0.79	0.80	0.83

[표 2]

물리적 특성/샘플	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	비교예 1
최대 공극 반경 (Å)	45	85	120	82	85	88	75
공극 부피 (cc/g)	0.62	0.75	0.80	0.77	0.79	0.81	0.80
인쇄 특성							
흡수도	A	A	A	A	A	A	B
화상 밀도							
Y	1.70	1.68	1.63	1.70	1.67	1.68	1.61
M	1.59	1.63	1.58	1.65	1.60	1.62	1.60
C	1.72	1.70	1.71	1.72	1.72	1.70	1.65
Bk	1.76	1.74	1.72	1.75	1.73	1.72	1.68
번짐 및 비딩 발생	A	A	A	A	A	A	B
잉크 조성물 1	A	A	A	A	A	A	B
잉크 조성물 2	A	A	A	A	A	A	B
회절 강도 변이 (%)	0.6	0.8	1.2	0.9	3.4	5.0	23

[실시예 8]

황산나트륨을 염화바륨과 반응시켜 생성한 평균 입자 직경이 0.6 ㎛인 황산바륨 100 중량부, 젤라틴 10 중량부, 폴리에틸렌 글리콜 3 중량부 및 크롬 알룸 0.4 중량부를 혼합하여 도포 용액을 제조하였다. 용액을 기저지에 도포하고 다이 피복기를 사용하여 기초 중량 150 g/㎡, 스토카이트 사이징도 200 초 및 베크 평활도 340 초로 코팅하여 건조 두께 20 ㎛를 얻고나서 종이를 수퍼 칼렌다로 처리하여 표면 평활도 400 초를 갖는 기록매체를 생성하였다.

미국 특허 제 4,242,271호 또는 4,202,870호에 기판된 방법에 의해 알루미늄 옥타옥사이드를 합성 제조하고 가수분해하여 알루미나 슬러리를 생성하였다. 물을 알루미나의 고형분 농도가 5% 이하이도록 알루미나에 첨가하였다. 이후, 슬러리를 80℃에서 10 시간 동안 가열하여 숙성 반응시키고 얻어진 교질 용액을 분무 건조시켜 알루미나 수화물을 생성하였다. 그리고나서 얻어진 알루미나 수화물을 질산을 사용하여 pH를 5로 조정한 탈이온수에 혼합 및 분산시켰다. 그리고나서, 혼합물을 95℃로 가열하고 알루민산나트륨을 첨가하여 pH를 10으로 올렸다. 혼합물을 15 시간 3) 동안 숙성시켜 교질 용액을 제조하였다. 얻어진 교질 용액을 탈염하고나서 아세트산을 첨가하여 탈응집시켰다. 교질 용액을 건조시켜 얻은 알루미나 수화물 생성물을 X-선 회절계측기로 관찰할 때, 모조 베마이트인 것으로 나타났다. 투과 전자 현미경으로 관찰했을 때, 모든 알루미나 수화물 생성물은 방추형 입자 형상으로 밝혀졌다.

그리고나서 용액을 바 피복기를 사용하여 상기 기록 매체에 도포 후 기초 중량이 20 g/㎡이 될 때까지 도포하고나서 오븐 내에 100℃에서 10 분 동안 건조시켰다. 이후, 알루미나 수화물을 150℃에서 2 분 동안 구워 본 발명에 따른 기록 매체를 위한 다공성 알루미나 수화물을 생성하였다.

그리고나서 완성된 기록 매체를 인쇄에 사용하고 인쇄된 화상을 여러 가지 물리적 특성에 대해 검사하였다. 표 3에 얻어진 결과가 요약되어 있다.

표 3에서 평활도는 다음과 같이 측정하였다. 베크 평활도 계측기(요시미쯔-세이끼 캄파니(Yoshimitsu-Seiki Co.)로부터 구입 가능)를 고평활도 견본을 위한 범위 1cc의 조건 하에서 사용하여 얻은 판독값의 10 배가 평활도이었다. 백색도는 청색 필터를 부착한 헌터 굴절율계측기(토요-세이키 매뉴팩츄어링 캄파니로부터 구입 가능)를 사용하여 측정하였다. 광택도에 대해서는 JIS P 8142에 따라 디질탈 가변성 광택도계측기(수가 시껭끼 캄파니(Suga Shikenki Co.)로부터 구입 가능)를 사용하여 측정하였다.

[실시예 9]

실시예 8과 동일한 기저지 및 황산바륨 용액을 사용하여 건조 두께가 13 ㎛인 잉크 수용층을 형성하고 표면 평활도가 320 초인 기록 매체를 수퍼 칼렌더를 사용하여 제조하였다.

실시예 8에서 사용된 모조 베마이트를 함유한 코팅 용액을 바 피복기를 사용하여 상기 기록 매체에 도포 후 기초 중량이 20 g/㎡이 될 때까지 도포하고나서 오븐 내에 100℃에서 10 분 동안 건조시켰다. 이후, 알루미나 수화물을 150℃에서 2 분 동안 구워 본 발명에 따른 기록 매체를 위한 다공성 알루미나 수화물을 생성하였다.

그리고나서 완성된 기록 매체를 인쇄에 사용하고 인쇄된 화상을 실시예 8에서와 같은 여러 가지 물리적 특성에 대해 검사하였다. 표 3에 얻어진 결과가 요약되어 있다.

[실시예 10]

라텍스(평균 입자 크기 0.2 ㎛)를 바 피복기를 사용하여 실시예 1에서 제조한 기록 매체의 잉크 수용층에 건조 두께 약 5 ㎛로 도포하고 오븐 내에 60℃에서 10 분 동안 건조시켰다. 이렇게 얻어진 기록 매체를 잉크젯 프린터를 사용하여 인쇄하면, 잉크가 라텍스로 형성된 수지층을 통과하여 잉크 수용층 상에 화상이 얻어진다. 라텍스로 형성된 백색 수지층으로 덮인 화상이 관찰된다. 오븐 내에 130℃에서 10 분 동안 가열하면, 표면층으로서 라텍스로 형성된 수지층이 용융되어 투명한 막을 형성하고 그결과 오존 페이딩(fading)(오존의 화상 방해)이 없는 공광택 화상을 얻을 수 있다.

[표 3]

	실시예 8	실시예 9
Bekk 평탄도 (초)	400	320
백색도 (%)	87.5	87.6
75° 광택도 (%)	61.0	51.6
잉크 흡수성	A	A
화상 밀도 Y	1.65	1.63
화상 밀도 M	1.66	1.60
화상 밀도 C	1.69	1.66
화상 밀도 Bk	1.72	1.66
조성물 1의 번짐 및 비딩 발생	A	A
조성물 2의 번짐 및 비딩 발생	A	A
회절 강도의 변이 (%)	0.8	0.8

발명의 효과

상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 기록 매체는 무배향성 알루미나 수화물을 함유하고 잉크 수용층 내에서 5% 이하의 회절 강도 변동율를 보인다. 그리하여, 잉크는 필라멘트(세모형) 다발 형태의 배향성 알루미나 수화물의 잉크 수용층을 포함하는 기록매체에 의해서 보다 본 발명에 따른 기록 매체에 의해 보다 빠리 흡수 된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

기판과 그 위에 형성된 알루미나 수화물을 함유하는 잉크 수용층을 포함하고, 상기 알루미나 수화물이 잉크 수용층 내에 무배향성으로 존재하고 잉크 수용층의 단면으로 전자선을 조사할 때 회절 패턴의 회절 강도 변동율 δ가 5% 이하인 기록 매체.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 알루미나 수화물이 1 내지 4의 평균 아스펙트비를 갖는 방추형 입자 형상인 기록 매체.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 잉크 수용층이 질소 흡착/탈착법을 사용하여 측정할 때 30 Å 내지 200 Å의 최대 공극 반경 분포를 보이는 기록 매체.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 알루미나 수화물이 질소 흡착/탈착법을 사용하여 측정할 때 70 ㎡/g 내지 300 ㎡/g의 BET 비표면적을 보이는 기록 매체.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 잉크 수용층이 황산바륨을 함유하는 다공성 제 1 잉크 수용층 및 무배향성 알루미나 수화물을 함유하는 제 2 잉크 수용층을 포함하는 기록 매체.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 제 1 잉크 수용층이 87% 이상의 백색도와 400 초 이상의 베크 평활도를 보이는 기록 매체.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 베크 평활도가 600 초 이하인 기록 매체.

청구항 8

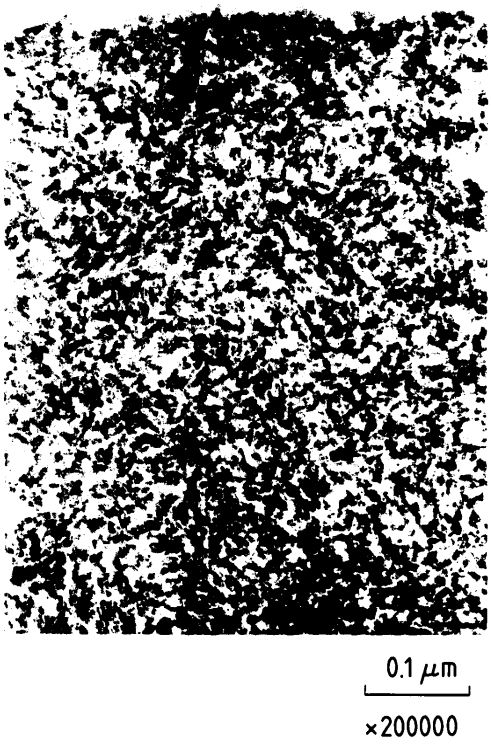
제 1 항에 있어서, 상기 기판의 후면 상에 개재된 접착제를 사용하여 릴리이즈 라이너가 제공된 기록 매체.

청구항 9

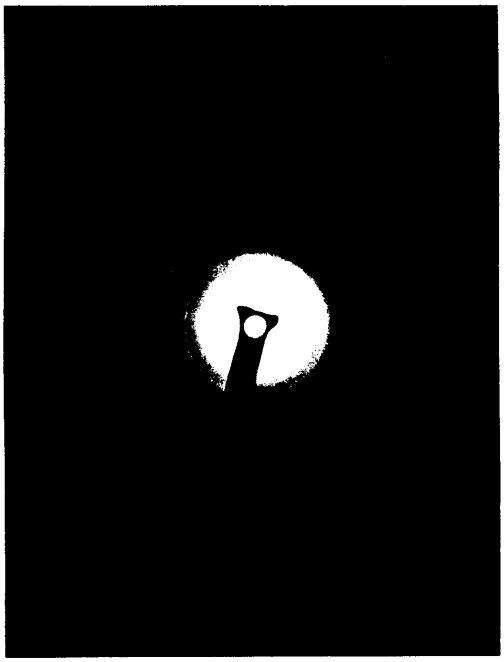
제 1 항, 5 항 또는 8 항 중 어느 한 항에 따른 기록 매체 상에 잉크 소적을 분사하는 것을 포함하는 잉크젯 기록 방법.

도면

도면1



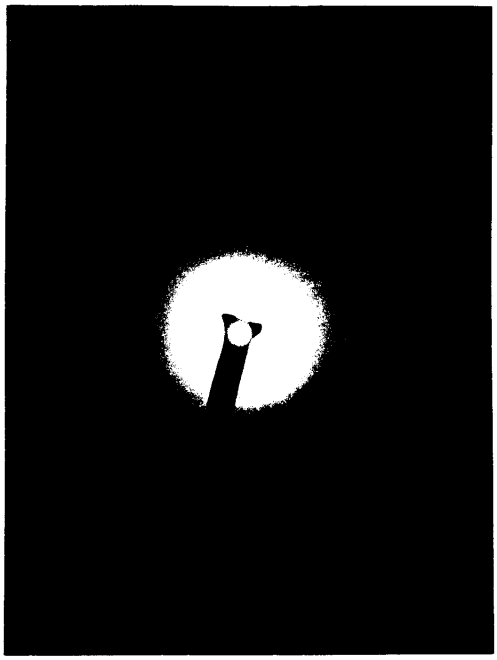
도면2



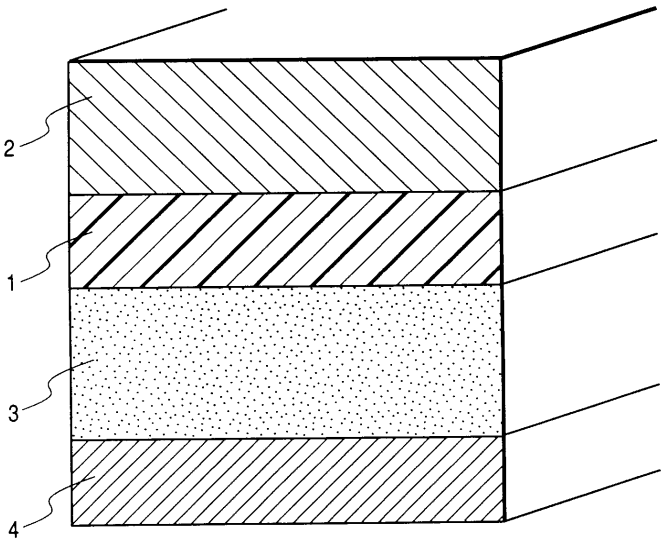
도면3



도면4



도면5



도면6

