(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3623623号
(P3623623)
(45)発行日　平成17年2月23日(2005.2.23)　(24)登録日　平成16年12月3日(2004.12.3)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
B41M 5/00	B41M	5/00	B
C01F 11/18	C01F	11/18	
D21H 17/63	D21H	17/63	
D21H 27/00	D21H	27/00	Z

請求項の数 13　(全 19 頁)

(21)出願番号　特願平8-357359
(22)出願日　平成8年12月25日(1996.12.25)
(65)公開番号　特開平10-195796
(43)公開日　平成10年7月28日(1998.7.28)
審査請求日　平成15年9月2日(2003.9.2)

(73)特許権者　390008442
丸尾カルシウム株式会社
兵庫県明石市魚住町西岡１４５５番地
(74)代理人　100076820
弁理士　伊丹　健次
(72)発明者　青山　光延
兵庫県明石市魚住町西岡１６５３　丸尾サンハイツ１０５号
(72)発明者　瀧山　成生
兵庫県神戸市垂水区大町４丁目１－１
(72)発明者　西岡　英彦
兵庫県明石市魚住町西岡１６９２－２０２号
(72)発明者　源吉　嗣郎
兵庫県明石市大久保町山手台１－１２６
最終頁に続く

(54)【発明の名称】インクジェット記録紙用材料及び記録用紙

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
無機粒子を核材とする花弁状多孔質構造を有するリン酸カルシウム系化合物からなり、Ｃａ／Ｐの原子比が１６．７以下であり、且つ下記の式（ａ）～（ｇ）を満足することを特徴とするインクジェット記録紙用材料。
（ａ）０．１≦ｄｘ１≦２０（μｍ）
（ｂ）１≦α≦５　　但し　α＝ｄ５０／ｄｘ１
（ｃ）０≦β≦２　　但し　β＝（ｄ９０－ｄ１０）／ｄ５０
（ｄ）０．０１≦ｄｘ２≦１（μｍ）
（ｅ）９５≦ω１≦９９（％）
（ｆ）７０≦ω２≦９５（％）
（ｇ）５０≦Ｓｗ１≦５００（m^2／ｇ）
但し、
ｄｘ１：電子顕微鏡写真により測定した粒子の平均粒子径（μｍ）
α　　：分散係数
ｄ５０：マイクロトラックＦＲＡレーザー式粒度分布計により測定した粒子の５０％平均粒子径（μｍ）
β　　：シャープネス
ｄ９０：マイクロトラックＦＲＡレーザー式粒度分布計により測定した粒子のふるい通過側累計９０％粒子径（μｍ）

ｄ１０：マイクロトラックＦＲＡレーザー式粒度分布計により測定した粒子のふるい通過側累計１０％粒子径（μｍ）
ｄｘ２：水銀圧入法により測定した細孔分布により求めた粒子の平均細孔径（μｍ）
ω１　：ＪＩＳＫ５１０１－９１　２０．１　顔料試験方法の静置法による見掛け比容（ｍｌ／ｇ）を測定し、下記の式（ｈ）により計算した静置空隙率（％）

$$(h)\ \omega 1 = \left\{1 - \frac{1}{2.9 \times [\text{見掛け比容}]}\right\} \times 100\ (\%)$$

ω２：試料０．５ｇを断面積２cm^2 の円筒に充填、３０kg／cm^2 の圧力で３０秒間加圧、その厚みをノギスで測定し、下記の式（ｉ）より計算した３０kg／cm^2 の加圧空隙率（％）

$$(i)\ \omega 2 = \left\{1 - \frac{0.5}{2.9 \times 2 \times [\text{厚さ}]}\right\} \times 100\ (\%)$$

Ｓｗ１：窒素吸着法によるＢＥＴ比表面積（m^2／ｇ）
【請求項２】
核材の無機粒子が炭酸カルシウムである請求項１記載のインクジェット記録紙用材料。
【請求項３】
平均粒子径ｄｘ１が下記の式（ｊ）を満足する粒子からなる、請求項１又は２記載のインクジェット記録紙用材料。
（ｊ）０．２≦ｄｘ１≦１０（μｍ）
【請求項４】
平均粒子径ｄｘ１が下記の式（ｋ）を満足する粒子からなる、請求項１～３のいずれか１項に記載のインクジェット記録紙用材料。
（ｋ）０．５≦ｄｘ１≦８（μｍ）
【請求項５】
分散係数α及びシャープネスβが下記の式（ｌ）及び（ｍ）を同時に満足する粒子からなる、請求項１～４のいずれか１項に記載のインクジェット記録紙用材料。
（ｌ）１≦α≦２
（ｍ）０≦β≦１．０
【請求項６】
ＢＥＴ比表面積Ｓｗ１が下記の式（ｎ）を満足する粒子からなる、請求項１～５のいずれか１項に記載のインクジェット記録紙用材料。
（ｎ）１００≦Ｓｗ１≦３５０（m^2／ｇ）
【請求項７】
粒子に占めるＣａ／Ｐの原子比が５．５６以下である請求項１～６のいずれか１項に記載のインクジェット記録紙用材料。
【請求項８】
粒子に占めるＣａ／Ｐの原子比が３．３３以下である請求項７記載のインクジェット記録紙用材料。
【請求項９】
粒子に占めるＣａ／Ｐの原子比が１．８５以下である請求項８記載のインクジェット記録紙用材料。
【請求項１０】
リン酸カルシウム系化合物が化学式$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$のヒドロキシアパタイトである請求項１～９のいずれか１項に記載のインクジェット記録紙用材料。

【請求項１１】
請求項１～１０のいずれか１項に記載のインクジェット記録紙用材料を含有してなることを特徴とする記録用紙。
【請求項１２】
記録用紙が塗工紙である請求項１１記載の記録用紙。
【請求項１３】
記録用紙が内填紙である請求項１１記載の記録用紙。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、特定の粒子形状や特定の粒度内容を持つことから、記録シート表面のインク吸収用の塗工層に吸収されたインクの発色が鮮やかで、且つインクドット形状がいずれも同一の円形でエッジがシャープな画像を与えることができ、且つシャープな粒度分布を持つ粒子の使用によって平滑な紙面を得ることができるインクジェット記録紙用塗工顔料及び歩留りが良好であるインクジェット記録紙用内填剤及びそれを含有してなる記録用紙に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
近年、インクジェット記録用紙、感熱記録用紙、感圧記録用紙、ＰＰＣ用紙、ＮＩＰ用紙等のＯＡ機器用紙においては、カラー化が進み、良好な記録を得るために、優れたインク吸収性、色彩発色性、平滑性等を備えた塗工紙や内填紙等が要望されている。例えば、インクジェット記録用紙の場合、以下の特性が要求されている。
１）インクの吸収が速やかである。
２）インクドットが重なった際に、インクが流れ出したり、滲んだりしない。
３）インクドットの径が必要以上に大きくならない。
４）インクドットの形状が真円に近く、又その周辺がなめらかである。
５）インクドットの濃度が高い。
【０００３】
これらの要求を満たすために、内填紙の場合は、従来からクレー、タルク、炭酸カルシウム、珪酸ソーダ等を内填し、ドットの滲みや広がりを調節するために酸化でんぷん、ＰＶＡ、カチオン性樹脂、ロジン系サイズ剤等が用いられている。一方、塗工紙の場合は、主として使用される顔料は、炭酸カルシウム、微粉末シリカ、珪酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン等を挙げることができる。またバインダーとしてはＰＶＡ、ＳＢＲラッテクス、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン等の水溶性バインダーあるいは水系バインダーが使用されている。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
例えばインクジェット記録用紙の問題点は、比表面積の大きなシリカを内填した場合、インク吸収量は大きくなるが、その反面ケバ立ち、滲みの問題を有しており、インク滴が真円のイメージを与えることが困難であることや印字濃度の低下を生じるという欠点があった。また塗工した場合、発色性やインク吸収性を改善することができるものの、塗工型の記録用紙は、塗工層の高度の均一性がなければ、高解像度の画像を得ることはできなかった。
また、炭酸カルシウムを内填又は塗工した場合、その光学特性からしばしば印字濃度の低下や印字の不均質を生じるという欠点があった。
【０００５】
無機顔料として珪酸系白色顔料、いわゆるホワイトカーボンを用いた場合、塗工層は、一般に、平坦でインク吸収性の改善された表面となるが、特開昭５７－１０７８７９号には、無機顔料（合成シリカ主体）及び水性高分子接着剤よりなる塗被液を１回の塗工で片面２～９ｇ／m^2を塗布乾燥し、この塗布乾燥工程を２回以上同一面に重ねて被覆層とするこ

とが記載されているが、いずれも筆記性（特に鉛筆々記性）および塗工層のひび割れの問題を有していた。筆記性の問題は他の配合顔料を選択使用することにより改善されるが、インク吸収性及び解像力などの改善を目的とする限りホワイトカーボンの配合比を多くし、かつ高塗工量にする必要があるから、ひび割れの問題は改善する事ができない。

【０００６】

ひび割れ防止としては、特開昭５８－１６８８４号にはゼオライトを含有する第１の被覆と二酸化珪素を含有する第２の被覆を基体上に順次積層する方法が記載されているが、この方法は工程が煩雑かつコスト高にならざるを得ない等の欠点があった。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記課題を解決するべく鋭意研究の結果、特定の粒子組成、特定の粒子径、特定の比表面積を有する粒子が所期の目的のインクジェット記録紙用塗工顔料、インクジェット記録紙用内填剤等のインクジェット記録紙用材料としての機能を有し、また該インクジェット記録紙用材料を含有してなる記録用紙が所期の目的の機能を有していること見いだし、本発明を完成した。

【０００８】

本発明の第一は、無機粒子を核材とする花弁状多孔質構造を有するリン酸カルシウム系化合物からなり、Ｃａ／Ｐの原子比が１６．７以下であり、且つ下記の式（ａ）～（ｇ）を満足するインクジェット記録紙用材料を内容とするものである。

（ａ）０．１≦ｄｘ１≦２０（μｍ）

（ｂ）１≦α≦５　　但し　α＝ｄ５０／ｄｘ１

（ｃ）０≦β≦２　　但し　β＝（ｄ９０－ｄ１０）／ｄ５０

（ｄ）０．０１≦ｄｘ２≦１（μｍ）

（ｅ）９５≦ω１≦９９（％）

（ｆ）７０≦ω２≦９５（％）

（ｇ）５０≦Ｓｗ１≦５００（m^2／ｇ）

但し、

ｄｘ１：電子顕微鏡写真により測定した粒子の平均粒子径（μｍ）

α　　：分散係数

ｄ５０：マイクロトラックＦＲＡレーザー式粒度分布計により測定した粒子の５０％平均粒子径（μｍ）

β　　：シャープネス

ｄ９０：マイクロトラックＦＲＡレーザー式粒度分布計により測定した粒子のふるい通過側累計９０％粒子径（μｍ）

ｄ１０：マイクロトラックＦＲＡレーザー式粒度分布計により測定した粒子のふるい通過側累計１０％粒子径（μｍ）

ｄｘ２：水銀圧入法により測定した細孔分布により求めた粒子の平均細孔径（μｍ）

ω１　：ＪＩＳＫ５１０１－９１　２０．１　顔料試験方法の静置法による見掛け比容（ml／ｇ）を測定し、下記の式（ｈ）により計算した静置空隙率（％）

$$(h)\ \omega 1 = \left\{1 - \frac{1}{2.9 \times [\text{見掛け比容}]}\right\} \times 100\ (\%)$$

ω２：試料０．５ｇを断面積２cm^2 の円筒に充填、３０kg／cm^2 の圧力で３０秒間加圧、その厚みをノギスで測定し、下記の式（ｉ）より計算した３０kg／cm^2 の加圧空隙率（％）

$$(i)\ \omega 2 = \left\{1 - \frac{0.5}{2.9 \times 2 \times [\text{厚さ}]}\right\} \times 100\ (\%)$$

Ｓｗ１：窒素吸着法によるＢＥＴ比表面積（m^2／ｇ）

【０００９】

【発明の実施の態様】

本発明のインクジェット記録紙用材料の重要な特徴は、粒子形状と粒度内容にある。また単なるリン酸カルシウム系化合物ではなく、花弁状構造を有する多孔質リン酸カルシウム系化合物で構成されていることにある。花弁状構造であることから高比面であり、優れたインク吸収性を有する。粒度内容については、優れた分散性とシャープな粒度分布を有することから、均一で平滑な表面を有し、優れた歩留りを有するインクジェット記録紙用材料を提供することができる。

【００１０】

本発明の第二は、上記インクジェット記録紙用材料を含有してなる記録用紙を内容とするものである。

該インクジェット記録紙用材料を内填または塗工する事により、インク吸収性が高く、印字濃度が高く、ドットの滲みが少なく、円に近い形状のドットが得られる記録用紙を提供することができる。

以下に本発明を詳細する。

【００１１】

本発明のインクジェット記録紙用材料を構成する花弁状多孔質リン酸カルシウム系化合物としては特に制限はないが、非晶質リン酸カルシウム〔略号ＡＣＰ、化学式$Ca_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$〕、フッ素アパタイト〔略号ＦＡＰ、化学式$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$〕、塩素アパタイト〔略号ＣＡＰ、化学式$Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$〕、ヒドロキシアパタイト〔略号ＨＡＰ、化学式$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$〕、リン酸八カルシウム〔略号ＯＣＰ、化学式$Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$〕、リン酸三カルシウム〔略号ＴＣＰ、化学式$Ca_3(PO_4)_2$〕、リン酸水素カルシウム（略号ＤＣＰ、化学式$CaHPO_4$）、リン酸水素カルシウム二水和物（略号ＤＣＰＤ、化学式$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$）等が例示でき、一種又は二種以上でもよく、中でも組成の安定性が高いという観点からヒドロキシアパタイト、リン酸八カルシウム、リン酸三カルシウム、リン酸水素カルシウムが好ましく、ヒドロキシアパタイトが特に好ましい。また、安定性が最も高いヒドロキシアパタイトの含有率に関して言えば、全リン酸カルシウム系化合物に対して１０重量％以上が好ましく、５０重量％がより好ましく、９０重量％が最も好ましい。

【００１２】

本発明のインクジェット記録紙用材料の粒子重量に占めるＣａ／Ｐの原子比は、１６．７以下であり、該インクジェット記録紙用材料粒子と塗工液に用いられる合成樹脂との親和性のさらなる向上の観点から、５．５６以下が好ましく、３．３３以下がより好ましく、１．８５以下がさらに好ましい。Ｃａ／Ｐの原子比が１６．７を越えるとインク吸収量が低下する。また該原子比の下限は組成の安定性が高いという観点から１．６０程度が好ましい。また、核材として用いた無機粒子がすべてリン酸カルシウム系化合物に変化しても何ら問題はない。

【００１３】

本発明におけるインクジェット記録紙用材料の平均粒子径ｄｘ１は、０．１≦ｄｘ１≦２０（μｍ）である。ｄｘ１が０．１μｍ未満の場合、粒子の凝集により印字濃度の低下が起こり、また歩留りの低下の原因となり、また２０μｍを越えた場合、ドットの広がりの原因となる。好ましくは０．２≦ｄｘ１≦１０（μｍ）、更に好ましくは０．５≦ｄｘ１≦８（μｍ）である。

【００１４】

本発明のインクジェット記録紙用材料の分散係数α及びシャープネスβは、それぞれ１≦α≦５、０≦β≦２であり、αが５を越えた場合、粗大な凝集体の割合が多くなり、均一にインクを吸収しないため印字濃度が低下する傾向があり、またαが１未満の場合、微細粒子の割合が大きくなり、粒子の凝集性が強まり、印字むらを起こす。一方、βが２を越えた場合、粒子径が不均一であると同時に、インク吸収能にばらつきを生じる。好ましくは、それぞれ１≦α≦２、０≦β≦１である。

【００１５】

本発明のインクジェット記録紙用材料の平均細孔径ｄｘ２は、０．０１≦ｄｘ２≦１である。ｄｘ２が０．０１未満の場合、インク吸収量が少なくなり、また１を越えた場合、発色性が悪くなる。

【００１６】

本発明のインクジェット記録紙用材料の静置空隙率ω１は、９５≦ω１≦９９である。ω１が９５未満の場合、インク吸収量が少なくなり、９９を越えた場合、発色性が悪くなる。また貯蔵、輸送時の取り扱いが困難になる。

【００１７】

本発明のインクジェット記録紙用材料の加圧空隙率ω２は、７０≦ω２≦９５である。ω２が７０未満の場合、インク吸収量が少なくなり、９５を越えた場合、発色性が悪くなる。また貯蔵、輸送時の取り扱いが困難になる。

【００１８】

本発明のインクジェット記録紙用材料のＢＥＴ比表面積ＳＷ１は、５０≦ＳＷ１≦５００である。ＳＷ１が５０未満の場合、インク吸収量が少なくなり、５００を越えた場合、発色性が悪くなる。好ましくは１００≦ＳＷ１≦３５０である。

【００１９】

本発明のインクジェット記録紙用材料の核材を構成する無機粒子としては、タルク、カオリン、雲母、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、珪酸カルシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム、リン酸カルシウム、ヒドロキシアパタイト等の白色顔料が挙げられ、これらは単独で又は２種以上組み合わせて用いられる。中でも炭酸カルシウムがもっとも好ましい。

【００２０】

本発明のインクジェット記録紙用材料の調製方法については、特に制限はないが、例えば核材となる炭酸カルシウムを分散した水系中で、水可溶性リン酸又は水可溶性リン酸塩とを徐々に反応させて、核材表面に花弁状多孔質リン酸カルシウム系化合物を沈降させることにより、本発明のインクジェット記録紙用材料は調製される。具体的には特定の核材となる炭酸カルシウムの水懸濁液分散体とリン酸の希釈水溶液及び／又はリン酸水素カルシウムの水懸濁液分散体及び／又はリン酸水素カルシウム二水塩の水懸濁液分散体を特定の割合で特定の混合条件において混合、特定の熟成条件で熟成後乾燥することにより調製する方法を例示できる。

【００２１】

本発明で用いる基紙は、特に制限はないが、冷水抽出ｐＨが７．５～１０．０のものが好ましい。内填剤として用いる場合、本発明のリン酸カルシウム系化合物の添加量は特に限定されるものではないが、通常、紙中に２～３５重量％含有される。

【００２２】

また必要に応じて、炭酸カルシウム、シリカ、クレー、タルク、チタン、カオリン、プラスチックピグメント等の一種又は二種以上と本発明のインクジェット記録紙用材料とを併用しても差し支えない、また花弁状構造を有しない非晶質リン酸カルシウム、フッ素アパタイト、塩素アパタイト、ヒドロキシアパタイト、リン酸八カルシウム、リン酸三カルシウム、リン酸水素カルシウム、リン酸水素カルシウム二水和物等の本発明のインクジェット記録紙用材料と異なる、花弁状構造を有しないリン酸カルシウム系化合物を目的に応じて一種又は二種以上配合しても差し支えない。更に、アルキルケテンダイマー等の中性サイズ剤を通常使用される範囲内において用いることができる。

【００２３】
塗工液の顔料として用いる場合、本発明のインクジェット記録紙用材料を一般に紙塗工に使用される顔料、例えばタルク、カオリン、サチンホワイト、二酸化チタン、パイロフィライトクレー、亜硫酸カルシウム、硫酸カルシウム、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、ゼオライト、硫酸バリウム、無定型シリカ、プラスチックピグメント、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム等と目的に応じて一種または二種以上と配合しても差し支えなく、また花弁状構造を有しない非晶質リン酸カルシウム、フッ素アパタイト、塩素アパタイト、ヒドロキシアパタイト、リン酸八カルシウム、リン酸三カルシウム、リン酸水素カルシウム、リン酸水素カルシウム二水和物等の本発明のインクジェット記録紙用材料と異なる、花弁状構造を有しないリン酸カルシウム系化合物を目的に応じて一種又は二種以上配合しても差し支えない。また塗工液の他の成分としては、デンプン、ゼラチン、カゼイン、アラビアゴム、アルギン酸ソーダ、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ソーダ等の水溶性高分子やポリビニルブチラール、ポリビニルクロライド等の有機溶剤可溶性樹脂、更には分散剤、蛍光染料、ｐＨ調整剤、消泡剤、潤滑剤、防腐剤、界面活性剤、耐水化剤、分散剤、表面サイズ剤、流動変性剤等の各種添加剤を挙げることができ、これらの一種又は二種以上を、必要に応じ、使用することができる。
【００２４】
塗工量としては、特に制限はないが定法に従い固形分１～５０重量％の塗工液を乾燥塗工量で、通常１～５０ｇ／m^2、好ましくは２～３０ｇ／m^2程度の量を基材上に塗工する。
塗工方法としては、グラビアコート、エアーナイフコート、サイズプレスコート、ゲートロールコート、バーコート等の公知の塗工方法の中から適宜選択して使用できる。
【００２５】
以下に、花弁状多孔質構造を有するリン酸カルシウム系化合物の内、特に好ましく用いることのできる花弁状多孔質ヒドロキシアパタイトを主成分とし、炭酸カルシウムを核材として用いた場合における本発明のインクジェット記録紙用材料の調製方法について、より具体的に例示する。
粒度分布測定器（株式会社島津製作所製ＳＡ－ＣＰ３）により測定した平均粒子径が０．１～５μｍである炭酸カルシウムの水懸濁液分散体と燐酸の希釈水溶液及び／又は粒度分布測定器（株式会社島津製作所製ＳＡ－ＣＰ３）により測定した平均粒子径（μｍ）が２～１０μｍである燐酸２水素カルシウムの水懸濁液分散体及び／又は粒度分布測定器（株式会社島津製作所製ＳＡ－ＣＰ３）により測定した平均粒子径（μｍ）が２～１０μｍである燐酸水素カルシウム２水塩の水懸濁液分散体をＣａ／Ｐの原子比率が１．６０～１６．７となる割合で水中で下記の混合条件で混合後、更に下記の熟成条件で熟成を行った後、脱水を行うか又は脱水せずに７００℃以下の乾燥雰囲気下で乾燥し、解砕仕上げを行う。
【００２６】
混合条件
炭酸カルシウムの水懸濁液分散体固形分濃度　１～１５％
燐酸の希釈水溶液濃度　１～５０％
燐酸２水素カルシウムの水懸濁液分散体固形分濃度　２～１５％
燐酸水素カルシウム２水塩の水懸濁液分散体固形分濃度　２～１５％
混合撹拌羽根の周速　０．５ｍ～５０／秒
混合時間　０．１～１５０時間
混合系水懸濁液温度　０～８０℃
混合系の水懸濁液ｐＨ　５～９
熟成条件
熟成系のＣａ濃度　０．４～５％
熟成撹拌羽根の周速　０．５～５０ｍ／秒
熟成時間　０．１～１００時間

熟成系水懸濁液温度　　２０～８０℃
熟成系水懸濁液ｐＨ　　６～９

【００２７】

本発明のインクジェット記録紙用材料は、粒子の分散性，安定性等をさらに高めるために、シランカップリング剤やチタネートカップリング剤等のカップリング剤、有機酸、例えば脂肪酸，樹脂酸，アクリル酸等のα、βモノエチレン性不飽和カルボン酸及びそのエステル類，シュウ酸，クエン酸等の有機酸，酒石酸、フッ酸等の無機酸、それらの重合物及び共重合物，それらの塩，又はそれらのエステル類等の表面処理剤、界面活性剤やヘキサメタリン酸ソーダ、ピロリン酸、ピロリン酸ソーダ、トリポリリン酸、トリポリリン酸ソーダ、トリメタリン酸、ハイポリリン酸等の縮合リン酸塩及びその塩等を、常法に従い添加又は表面処理しても差し支えない。

【００２８】

【実施例】

以下、実施例、比較例を示し、本発明をさらに具体的に説明するが、これらは本発明を何ら限定するものではない。

尚、以下の記載において、「％」、「部」は特に断らない限り、それぞれ「重量％」、「重量部」を表す。

【００２９】

（１）実施例及び比較例に使用する炭酸カルシウムの水懸濁液分散体Ａ及びＢの調製方法

炭酸カルシウムの水懸濁液分散体Ａの調製：

比重１．０５５で温度が８℃の石灰乳（水酸化カルシウムの水懸濁液）７０００リッターに、炭酸ガス濃度２７重量％の炉ガスを２４m^3の流速で導通しｐＨ９まで炭酸化反応を行い、その後４０～５０℃で５時間撹拌熟成を行う事により粒子間のアルカリを溶出させｐＨ１０．８として分散させ、電子顕微鏡写真より測定した平均粒子径０．０５μｍで粒度分布測定器（株式会社島津製作所製ＳＡ－ＣＰ３）により測定した平均粒子径が０．４８μｍである炭酸カルシウムの水懸濁液分散体Ａを調製した。

【００３０】

炭酸カルシウムの水懸濁液分散体Ｂの調製：

丸尾カルシウム株式会社製重質炭酸カルシウム「スーパーＳＳＳ」（１．２m^2／ｇ）に水を添加混合後、ＴＫホモミキサー（５０００rpm，１５分間）にて撹拌分散させて固形分濃度２５％の電子顕微鏡写真より測定した平均粒子径３μｍで粒度分布測定器（株式会社島津製作所製ＳＡ－ＣＰ３）により測定した平均粒子径が３．４μｍである炭酸カルシウムの水懸濁液分散体Ｂを調製した。

【００３１】

（２）実施例で使用するカオリンの水懸濁液分散体Ｃの調製方法

輸入カオリンのＡＳＰ－０７２に水を添加混合後、ＴＫホモミキサー（５０００rpm，１５分間）にて撹拌分散させて固形分濃度２５％のカオリンの水懸濁液分散体Ｃを調製した。

【００３２】

実施例１～６、比較例１～３

表１及び２に記載した原料及び混合条件に従い、邪魔板付きステンレスタンクに直径０．６ｍのタービン羽根１枚の撹拌機付きの０．４m^3ステンレスタンクに希釈濃度調製及び温調した炭酸カルシウムの水懸濁液分散体Ａ又はＢを投入し、撹拌下において燐酸の希釈水溶液，燐酸水素カルシウム２水塩の水懸濁液分散体及び燐酸２水素カルシウムの水懸濁液分散体から選ばれる１種又は２種以上を滴下混合し、表１に記載した熟成条件に従い撹拌を行いながら熟成した。熟成終了後に撹拌を停止し上澄液をデカンテーション法で取り除き固形分濃度８％に濃縮しスプレー乾燥を行うことにより炭酸カルシウムを核材とする花弁状多孔質構造を有するリン酸カルシウム系化合物である本発明のインクジェット記録紙用材料Ｄ１～Ｄ６（実施例）及びＥ１～Ｅ３（比較例）を調製した。なお、原料及び水の合計重量は４００kgとした。

スプレー乾燥条件は噴霧時の粒径約０．１㎜、入り口における熱風温度２５０℃、乾燥時間約１０秒、乾燥直後の乾燥品の２００℃，２時間での加熱減量が５～８％であった。実施例１～６において調製された本発明のインクジェット記録紙用材料Ｄ１～Ｄ６の物性を表３及び比較例１～３において調製されたＥ１～Ｅ３の物性を表４に示す。尚、市販の軽質炭酸カルシウム（商品名：軽質炭酸カルシウム、丸尾カルシウム株式会社製）、市販の重質炭酸カルシウム（商品名：スーパーＳＳ、丸尾カルシウム株式会社製）、市販の合成シリカ（商品名：アエロジル＃１３０、日本アエロジル株式会社製）、市販の珪酸カルシウム（商品名：フローライトR、徳山曹達株式会社製）、市販のヒドロキシアパタイト（商品名：リン酸三カルシウム、米山化学工業株式会社製）、Ｆ１～Ｆ５の物性も表４に掲記した。

表３に見られるように本発明のインクジェット記録紙用材料は、花弁状多孔質構造を持つことにより高い比表面積、空隙率と優れた分散性を持つことが確認できる。Ｄ１の粒子構造を示す電子顕微鏡写真を図１（１０００倍）、図２（１００００倍）に示す。図１、図２より、本発明のインクジェット記録紙用材料は花弁状構造を有することが確認できる。また本発明のインクジェット記録紙用材料Ｄ１、Ｄ２、Ｄ３の粉末Ｘ線回折図を図３、図４、図５に示す。図１、２より、Ｄ１、Ｄ２についてはリン酸カルシウム系化合物と炭酸カルシウム（カルサイト）以外は認めなかった。リン酸カルシウム系化合物の主成分はヒドロキシアパタイト（ＨＡＰ）であり、微量のリン酸八カルシウム（ＯＣＰ）を含んでいることが確認できる。

Ｄ３については、図３より炭酸カルシウムは認められず、リン酸カルシウム系化合物以外は認められなかった。リン酸カルシウム系化合物の主成分はヒドロキシアパタイト（ＨＡＰ）であり、微量のリン酸八カルシウム（ＯＣＰ）を含んでいることが確認できる。

【００３３】

【表１】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
炭酸カルシウムの水懸濁液分散体の種類	A	B	A	A	B	A
調製後の炭酸カルシウムの水懸濁液分散体の固形分濃度%	8	8	8	8	8	8
リン酸の希釈水溶液の固形分濃度%	5	5	5	5	5	5
Ca/Pの原子比	1.85	5.56	1.67	1.85	5.56	1.67
混合時間 hr	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
混合系水懸濁液温度 ℃	27	27	27	27	27	27
混合系の水懸濁液pH	6.5-7	6.5-7	6.5-7	6.5-7	6.5-7	6.5-7
混合系の撹拌羽根周速 m／秒	6.0	6.0	6.0	3.0	3.0	3.0
熟成系のCa濃度 %	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
熟成時間 hr	12	24	12	12	24	12
熟成系水懸濁液温度	27	27	27	27	27	27
熟成系の水懸濁液pH	7.5-8	7.5-8	7.5-8	7.5-8	7.5-8	7.5-8
熟成系の撹拌羽根周速 m／秒	6.0	6.0	6.0	3.0	3.0	3.0

【００３４】
【表２】

	比較例1	比較例2	比較例3
炭酸カルシウムの水懸濁液分散体の種類	A	A	A
調製後の炭酸カルシウムの水懸濁液分散体の固形分濃度%	8	8	8
リン酸の希釈水溶液の固形分濃度%	5	5	5
Ca/Pの原子比	1.67	2.0	20.0
混合時間 hr	2.5	2.5	2.5
混合系水懸濁液温度 ℃	27	27	27
混合系の水懸濁液pH	6.5-7	6.5-7	6.5-7
混合系の撹拌羽根周速 m／秒	0.3	0.3	0.3
熟成系のCa濃度 %	1.7	1.7	1.7
熟成時間 hr	12	12	12
熟成系水懸濁液温度	27	27	27
熟成系の水懸濁液pH	7.5-8	7.5-8	7.5-8
熟成系の撹拌羽根周速 m／秒	0.3	0.3	0.3

【００３５】
【表３】

	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
対応粒子 *1	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7
dx1 μm	1.6	4.0	1.7	12	18	13	1.2
α	1.1	1.5	1.1	1.5	2.0	1.5	1.5
β	0.6	0.8	0.5	1.0	1.5	1.0	1.5
dx2 μm	0.02	0.05	0.02	0.09	0.18	0.08	0.02
ω1	96	95	97	96	95	97	95
ω2	84	75	85	84	75	85	72
Sw1	160	80	165	160	80	165	58
リン酸カルシウム系化合物 %	90	30	100	90	30	100	30

*1・・・実施例に対応するインクジェット記録紙用材料

【００３６】
【表４】

	比較例1	比較例2	比較例3
対応粒子 *2	E1	E2	E3
dx1 μm	28	25	1.2
α	5.2	5.1	10
β	10	9.0	9.0
dx2 μm	1.2	1.2	0.01
ω1	97	96	90
ω2	85	84	68
Sw1	165	150	40
リン酸カルシウム系化合物%	100	80	8

*2・・・・ 比較例に対応する粒子

	軽質炭酸カルシウム	重質炭酸カルシウム	合成シリカ	珪酸カルシウム	ヒドロキアパタイト
	F1	F2	F3	F4	F5
dx1 μm	0.05	3.4	0.02	25	0.08
α	23.2	1.5	1.2	1.2	27
β	1.5	3.6	1.5	8	3.1
dx2 μm	—	—	—	1.2	—
ω1	90	84	98	94	91
ω2	60	41	83	72	68
Sw1	5	1.2	130	100	110
リン酸カルシウム系化合物%	—	—	—	—	100

【００３７】

実施例７

実施例１と同様にして、邪魔付きステンレスタンクに直径０．６ｍのタービン羽根１枚の攪拌機付き０．４m^3ステンレスタンクに８％に希釈濃度調整及び３５℃に調温したカオリンの水懸濁液分散体Ｃを投入し、攪拌下において１０％濃度の燐酸１水素ナトリウム水溶液と５％濃度の塩化カルシウム水溶液をＣａ／Ｐの原子モル比が５．５６となる割合で徐々に滴下後、３５℃で２４時間熟成し、核材であるカオリンの表面にリン酸カルシウム系

化合物を沈降させ、水洗後、攪拌を停止し上澄液をデカンテーション法で取り除き固形分濃度８％に濃縮しスプレー乾燥を行うことにより、粒子表面がリン酸カルシウム系化合物で被覆されたインクジェット記録紙用材料Ｆを調製した。Ｘ線回折の結果、カオリン（カオリナイト）とヒドロキシアパタイト以外は認められなかった。なお、原料及び水の合計重量は４００kgとした。スプレー乾燥条件は実施例１と同じである。実施例７において調製されたインクジェット記録紙用材料Ｄ７の物性を上記表３に示す。

【００３８】

実施例８～１４、比較例４～１１

試料として実施例１～７で調製したインクジェット記録紙用材料Ｄ１～Ｄ７及び比較例１～３で調整した粒子Ｅ１～Ｅ３、市販の軽質炭酸カルシウム、市販の重質炭酸カルシウム、市販の合成シリカ、市販の珪酸カルシウム、市販のヒドロキシアパタイトのＦ１～Ｆ５を用いて下記の組成に基づき坪量６７．０ｇ／m^2の記録用紙（内填紙）を得た。

ＬＢＫＰ（c.s.f.４００ml）	９０部
試料	１０部
アルケニル無水コハク酸	０．０１部
カチオン化でんぷん	０．５部

【００３９】

実施例８～１４、比較例４～１１において作成した内填紙をドロップレット径９０μｍ、画素サイズ　３００×３００の記録条件で下記の方法により評価した。記録特性評価の結果を表５に示す。

表５により、実施例８～１４で調製した内填紙は優れた歩留りと記録特性を有する事が確認された。尚、本発明のインクジェット記録紙用材料との比較のため市販のヒドロキシアパタイト（Ｆ５）の粒子構造を示す電子顕微鏡写真を図６（１０００倍）、図７（１００００倍）に、また粉末Ｘ線回折図を図８に示す。

図６、図７より、市販のヒドロキシアパタイトは、微細な粒子と該粒子の凝集物であり、花弁状多孔質構造を有するものではないことが確認できる。また図８の粉末Ｘ線回折図より、市販のヒドロキシアパタイトは、主成分のヒドロキシアパタイト（ＨＡＰ）の他に、微量のリン酸水素カルシウム二水和物（ＤＣＰＤ）を含んでいることが確認できる。

【００４０】

（記録特性評価１）

１）歩留り：ＪＩＳ　Ｐ　８１２９に従って算出した。

２）インク吸収性評価：市販のインクジェットプリンターを用い、打点部分のインク滲み（流れ）が生じるまでの打点回数（重ね書き回数）を測定する方法を用いた。吸収性の良いものから順に◎、○、△、×と４段階にランク分けした。

３）ドット形状：印字ドットを実体顕微鏡で観察して、ほぼ円形のものを○、円形の多少崩れたものを△、不定形のものを×とした。

４）滲み度：印字ドットの直径を実体顕微鏡で測定し、インクドロップレットの何倍になったかで示した。

５）カラー鮮明性：インクジェット記録画像の色の鮮明さを目視により比較し、もっとも良いものを◎、もっとも悪いものを×とし、◎、○、△、×の４段階にランク分けをした。

【００４１】

実施例１５～２１、比較例１２～１９

試料として実施例１～７で調製したインクジェット記録紙用材料Ｄ１～Ｄ７及び比較例１～３で調製した粒子Ｅ１～Ｅ３、市販の軽質炭酸カルシウム、市販の重質炭酸カルシウム、市販の合成シリカ、市販の珪酸カルシウム、市販のヒドロキシアパタイトＦ１～Ｆ５を用い結着剤としてポリビニルアルコールを用いて下記組成に基づきインク吸収層塗工用組成物を作成した。

試料	１００部
ポリビニルアルコール	３０部

ＳＢＲラテックス　　３部
水　　５００部

【００４２】
一方、基体として坪量８０ｇ／m^2の上質紙を使用し、この基体上に上記の塗工用組成物を乾燥塗工量２０ｇ／m^2の割合でブレードコーター法により塗工し、常法により乾燥させて記録用紙（塗工紙）を得た。
実施例１５～２１、比較例１１～１９において作成した塗工紙をドロップレット径９０μｍ、画素サイズ３００×３００の記録条件で下記の方法により評価した。記録特性の評価結果を表６に示す。表６により、実施例１５～２１で調製された塗工紙は優れた記録特性を有する事が確認された。

【００４３】
（記録特性評価２）
１）インク吸収性評価：市販のインクジェットプリンターを用い、打点部分のインク滲み（流れ）が生じるまでの打点回数（重ね書き回数）を測定する方法を用いた。吸収性の良いものから順に◎、○、△、×と４段階にランク分けした。
２）ドット形状：印字ドットを実体顕微鏡で観察して、ほぼ円形のものを○、円形の多少崩れたものを△、不定形のものを×とした。
３）滲み度：印字ドットの直径を実体顕微鏡で測定し、インクドロップレットの何倍になったかで示した。
４）カラー鮮明性：インクジェット記録画像の色の鮮明さを目視により比較し、もっとも良いものを◎、もっとも悪いものを×とし、◎、○、△、×の４段階にランク分けをした。

【００４４】
【表５】

	実施例						
評価項目	8	9	10	11	12	13	14
歩留り(%)	88	85	87	84	80	82	85
インク吸収性	◎	○	◎	◎	○	◎	○
ドット形状	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
滲み度（倍）	2.5	2.8	2.5	2.7	2.9	2.7	2.7
カラー鮮明性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

	比較例							
評価項目	4	5	6	7	8	9	10	11
歩留り(%)	54	56	58	69	61	50	59	57
インク吸収性	◎	◎	×	×	×	○	△	×
ドット形状	×	×	×	△	×	△	×	×
滲み度（倍）	4.1	4.0	4.5	4.7	4.9	3.5	3.4	4.0
カラー鮮明性	△	△	×	×	×	△	△	×

【００４５】
【表６】

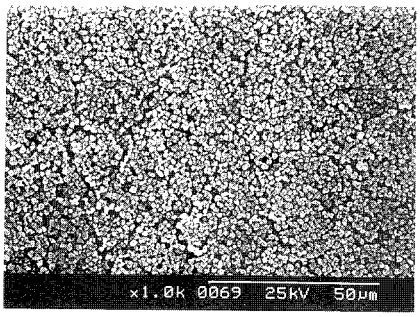
	実施例						
評価項目	15	16	17	18	19	20	21
インク吸収性	◎	○	◎	◎	○	◎	○
ドット形状	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
滲み度（倍）	2.2	2.5	2.2	2.5	2.7	2.6	2.5
カラー鮮明性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

	比較例							
評価項目	12	13	14	15	16	17	18	19
インク吸収性	◎	◎	×	×	×	○	△	×
ドット形状	×	×	×	△	×	△	×	×
滲み度（倍）	3.8	3.8	4.1	4.3	4.4	3.2	3.1	3.9
カラー鮮明性	△	△	×	×	×	△	△	×

【００４６】
【発明の効果】
叙上のとおり、本発明のインクジェット記録紙用材料は特定の粒子組成、粒子径、比表面積から構成したことにより、該材料を含有してなる記録用紙は優れた記録特性を有する。
【図面の簡単な説明】
【図１】実施例１で得られた粒子Ｄ１の粒子構造を示す電子顕微鏡写真（１０００倍）である。
【図２】実施例１で得られた粒子Ｄ１の粒子構造を示す電子顕微鏡写真（１００００倍）である。
【図３】実施例１で得られた粒子Ｄ１の粉末Ｘ線回折図である。
【図４】実施例２で得られた粒子Ｄ２の粉末Ｘ線回折図である。
【図５】実施例３で得られた粒子Ｄ３の粉末Ｘ線回折図である。
【図６】市販のヒドロキシアパタイトの粒子構造を示す電子顕微鏡写真（１０００倍）である。
【図７】市販のヒドロキシアパタイトの粒子構造を示す電子顕微鏡写真（１００００倍）である。
【図８】市販のヒドロキシアパタイトの粉末Ｘ線回折図である。

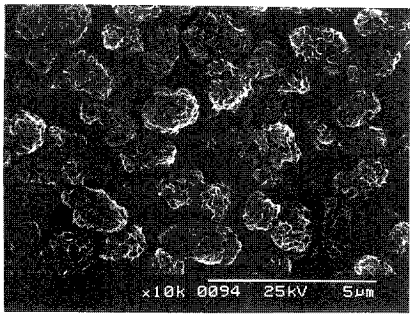
【図１】

図面代用写真

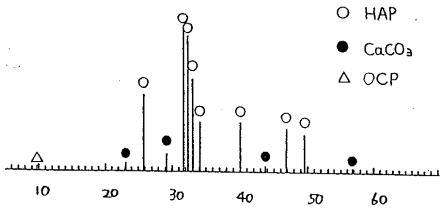


【図２】

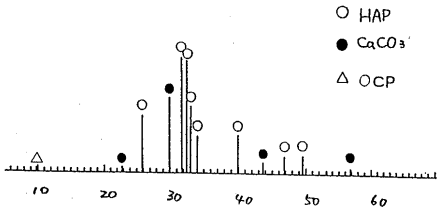
図面代用写真



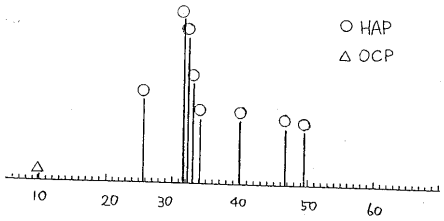
【図３】



【図４】

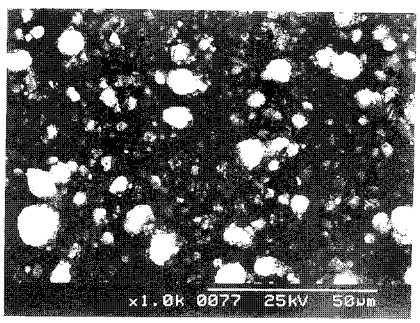


【図５】



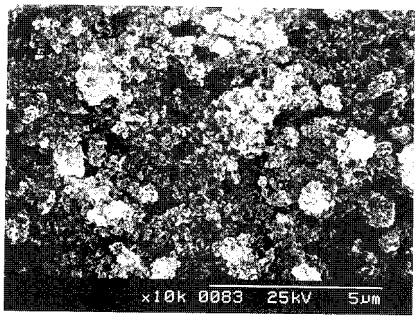
【図６】

図面代用写真

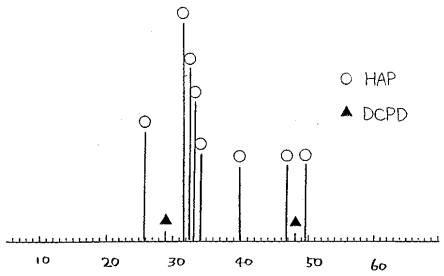


【図７】

図面代用写真



【図８】



フロントページの続き

審査官　澤村　茂実

(56)参考文献　特開平０７－２２３８１３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
B41M 5/00-5/10
C01F 1/00-17/00
C01B 25/32
D21H 11/00-27/42