

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5773634号
(P5773634)

(45) 発行日 平成27年9月2日 (2015.9.2)

(24) 登録日 平成27年7月10日 (2015.7.10)

(51) Int.Cl.

F I

B 4 1 M 5/00 (2006.01)

B 4 1 M 5/50 (2006.01)

B 4 1 M 5/52 (2006.01)

請求項の数 4 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2010-277324 (P2010-277324)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成22年12月13日 (2010.12.13)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2011-173411 (P2011-173411A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成23年9月8日 (2011.9.8)	(74) 代理人	100126240
審査請求日	平成25年12月13日 (2013.12.13)		弁理士 阿部 琢磨
(31) 優先権主張番号	特願2010-17008 (P2010-17008)	(74) 代理人	100124442
(32) 優先日	平成22年1月28日 (2010.1.28)		弁理士 黒岩 創吾
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	浅川 浩
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
		(72) 発明者	永島 斉
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 両面記録媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体と、該支持体の第一面側及び第一面側と該支持体を挟んで反対側の第二面側に、各々2層以上のインク受容層を有する記録媒体であって、

該第一面側及び該第二面側に各々設けられたインク受容層が何れもアルミナ水和物及びバインダーを含有し、

該第一面側における最外層のインク受容層の、細孔分布曲線においてピークを与える細孔半径 A_1 (nm)、最外層のインク受容層に隣接したインク受容層の、細孔分布曲線においてピークを与える細孔半径 A_2 (nm)、該第二面側における最外層のインク受容層の、細孔分布曲線においてピークを与える細孔半径 B_1 (nm)、最外層のインク受容層に隣接したインク受容層の、細孔分布曲線においてピークを与える細孔半径 B_2 (nm) が (1) $A_1 > A_2$ 、(2) $B_1 > B_2$ 及び (3) $|A_1 - B_1| \geq 1.0$ を満たし、

該第一面側の最外層のインク受容層の JIS B 0601 で規定される算術平均粗さ R_a が $0.50 \mu m$ 以上であり、且つ、該第二面側の最外層のインク受容層の JIS B 0601 で規定される算術平均粗さ R_a が $0.50 \mu m$ 以上であることを特徴とする記録媒体。

【請求項 2】

前記 A_1 、前記 A_2 、前記 B_1 、前記 B_2 が (4) $A_1 - A_2 > 2.0$ 及び (5) $B_1 - B_2 > 2.0$ を満たす請求項 1 に記載の記録媒体。

【請求項 3】

前記第一面側の最外層のインク受容層の J I S B 0 6 0 1 で規定される算術平均粗さ R_a が $0.70 \mu m$ 以上であり、且つ、前記第二面側の最外層のインク受容層の J I S B 0 6 0 1 で規定される算術平均粗さ R_a が $0.70 \mu m$ 以上である請求項 1 または 2 に記載の記録媒体。

【請求項 4】

前記第一面側の最外層のインク受容層の塗工量が $10.0 g/m^2$ 以下であり、且つ、前記第二面側の最外層のインク受容層の塗工量が $10.0 g/m^2$ 以下である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、両面に記録を行うことが可能な両面記録媒体に関する。

【背景技術】

【0002】

記録媒体、特にインクジェット記録方式に適用される記録媒体としては、顔料であるシリカやアルミナ水和物をバインダーで保持した多孔質構造のインク受容層を有するものが一般的である。

【0003】

このような記録媒体に求められる特性の一つとして、両面記録特性がある。かかる要求に対して、特許文献 1 には、支持体の両面にインク受容層またはコート層を有するインクジェット記録媒体（両面記録媒体）が開示されている。また、特許文献 2 には、特定の不透明度を有する支持体の両面に、カチオン性化合物を含有するインク吸収層を有するインクジェット記録媒体（両面記録媒体）が開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開平 9 - 2 8 6 1 6 6 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 1 - 8 0 2 0 8 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0005】

例えば、インクジェット記録方式によって両面に記録が施された記録媒体をアルバム用途に用いた場合、記録媒体に設けられたインク受容層同士が、記録媒体間で重なる（接触する）こととなる。この際、印刷に用いられたインク中に含まれている水分等（水や水溶性溶剤）が、インク受容層中に残存していると、重なったインク受容層の間で水分等の移動が生じる場合がある。このように水分の移動が生じた部分には、画像に白モヤ（部分的にインクが薄くなって白く見えてしまう現象）が発生することがある。

【0006】

特許文献 1 に記載の記録媒体は、表裏のインク吸収能が異なる記録媒体である。従って、インク受容層同士を重ねた場合、各々のインク受容層の吸収能に差があるため、水分等の移動が顕著に起こり、画像に白モヤが発生する場合があった。

40

【0007】

特許文献 2 に記載の記録媒体は、表裏のインク吸収層の構成を実質的に同等の構成にすることで、表裏のインク吸収層に付着するインク液滴のドット径差を小さくし、表裏の画像再現性の差を少なくした記録媒体である。しかしながら、インク受容層同士を重ねた際の水分等の移動に関しては考慮されておらず、インク受容層同士を重ねた場合、画像に白いモヤが発生する場合があった。

【0008】

従って、本発明は、記録媒体同士を重ねた場合に発生する画像の白モヤの発生を抑制した両面記録媒体を提供することを目的とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題は、以下の本発明によって解決される。即ち本発明は、支持体と、該支持体の第一面側及び第一面側と該支持体を挟んで反対側の第二面側に、各々2層以上のインク受容層を有する記録媒体であって、該第一面側及び該第二面側に各々設けられたインク受容層が何れもアルミナ水和物及びバインダーを含有し、該第一面側における最外層のインク受容層の、細孔分布曲線においてピークを与える細孔半径 A_1 (nm)、最外層のインク受容層に隣接したインク受容層の、細孔分布曲線においてピークを与える細孔半径 A_2 (nm)、該第二面側における最外層のインク受容層の、細孔分布曲線においてピークを与える細孔半径 B_1 (nm)、最外層のインク受容層に隣接したインク受容層の、細孔分布曲線においてピークを与える細孔半径 B_2 (nm)が(1) $A_1 > A_2$ 、(2) $B_1 > B_2$ 及び(3) $|A_1 - B_1| \geq 1.0$ を満たし、該第一面側の最外層のインク受容層のJIS B 0601で規定される算術平均粗さRaが $0.50 \mu\text{m}$ 以上であり、且つ、該第二面側の最外層のインク受容層のJIS B 0601で規定される算術平均粗さRaが $0.50 \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする記録媒体である。

10

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、記録媒体同士を重ねた場合に発生する画像の白モヤの発生を抑制した両面記録媒体を提供することが可能となる。

20

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本発明の記録媒体の一例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】

本発明の記録媒体は、支持体と、該支持体の第一面側及び第一面側と該支持体を挟んで反対側の第二面側に、各々2層以上のインク受容層を有する記録媒体である。本発明の記録媒体の一例を、図1に示す。支持体1の第一面側には、最外層のインク受容層2と、最外層のインク受容層2に隣接したインク受容層3が存在する。また、第一面側と該支持体を挟んで反対側の第二面側には、最外層のインク受容層4と、最外層のインク受容層4に隣接したインク受容層5が存在する。即ち、支持体の表面と裏面であわせて4層以上のインク受容層を有していることになるが、これらのインク受容層はいずれも顔料及びバインダーを含有する。

30

【0014】

支持体の第一面側における最外層のインク受容層の細孔半径のピーク位置を A_1 nm、最外層のインク受容層に隣接したインク受容層の細孔半径のピーク位置を A_2 nmとする。さらに、第二面側における最外層のインク受容層の細孔半径のピーク位置を B_1 nm、最外層のインク受容層に隣接したインク受容層の細孔半径のピーク位置を B_2 nmとする。このとき、本発明の記録媒体は、 A_1 、 A_2 、 B_1 、 B_2 が下記関係式(1)、(2)を満たすことを特徴とする。

40

$$(1) \quad A_1 > A_2$$

$$(2) \quad B_1 > B_2$$

【0015】

本発明の記録媒体は、支持体の両面(第一面及び第二面)に各々2層以上のインク受容層が存在し、その最外層のインク受容層の細孔半径のピーク位置が、最外層に隣接したインク受容層の細孔半径のピーク位置よりも大きい構成となっている。この結果、最外層のインク受容層にインクが付与されると、インク中の水分等は、毛細管力によって最外層のインク受容層に隣接したインク受容層へ引っ張られるので、最外層のインク受容層に残留しにくくなる。最外層のインク受容層に存在する水分等が少ないと、インク受容層を重ね

50

た場合でも、インク受容層間での水分等の移動する量が低減し、画像の白モヤの発生を抑制することができる。

【0016】

一方、最外層のインク受容層と最外層のインク受容層に隣接したインク受容層の細孔半径のピーク位置に差が無い、または隣接したインク受容層の細孔半径のピーク位置の方が大きい場合を考える。この場合には、最外層のインク受容層が持つ細孔の毛細管力が、隣接したインク受容層のインク受容層の持つ細孔の毛細管力と同等若しくは小さくなる。そのため、記録後に、最外層のインク受容層に存在する水分等の、最外層のインク受容層に隣接したインク受容層（下層）への移動が起こりにくくなり、最外層のインク受容層に水分等が残留しやすくなる。よって、インク受容層を重ねた場合に、画像の白モヤが発生する場合がある。

10

【0017】

尚、本発明の記録媒体は、上述の効果を損なわない範囲であれば、最外層の上に液を塗布したり、或いは別の層を設けてもよい。

【0018】

A_1 、 A_2 、 B_1 、 B_2 は、上記(1)及び(2)の関係を満たせばよいが、より良好に白モヤの発生を抑制するには、 $A_1 - A_2 > 2.0$ 、 $B_1 - B_2 > 2.0$ の関係を満たすことが好ましい。さらに好ましくは、 $A_1 - A_2 > 4.0$ である。また、 $B_1 - B_2 > 4.0$ である。

【0019】

20

上述のような層構成にすることによって、水分等の大部分は、最外層のインク受容層から隣接したすぐ下のインク受容層へと移動する。しかしながら、これだけでは全ての水分等は移動せず、わずかながら最外層のインク受容層に残留することが推測される。そこで、本発明の記録媒体は、 A_1 、 B_1 がさらに下記(3)の関係を満たすことを特徴としている。

$$(3) \quad |A_1 - B_1| \geq 1.0$$

【0020】

A_1 、 B_1 が(3)の関係を満たすことで、インク受容層同士を重ねた場合に、(1)及び(2)による最外層の水分等の低減と相まって、最外層のインク受容層に残留した水分等の移動を低減し、白モヤの発生を抑制することができる。好ましくは、 $|A_1 - B_1| \geq 0.5$ である。 $|A_1 - B_1|$ が1.0を超えると、重なり合うインク受容層間の細孔半径の差が大きくなり、インク受容層間の毛細管力の差が大きくなる傾向となる。このため、最外層のインク受容層に残留した水分等の移動が、細孔半径のピーク位置が小さいインク受容層側に起こり、これにより白モヤが発生する場合がある。

30

【0021】

以上のような各層の細孔半径のピーク位置の制御は、従来公知の方法、即ち各層に用いる顔料を適宜選択したり、各層の顔料とバインダーの比率を調整することで達成できる。

【0022】

本発明の記録媒体は、第一面側の最外層のインク受容層及び第二面側の最外層のインク受容層が、JIS B0601で規定される算術平均粗さRaが0.5 μm以上であることを特徴とする。算術平均粗さRaが0.50 μm以上であれば、インク受容層の表面に凹凸が存在するため、記録後にインク受容層同士が重なった場合でも、インク受容層同士の接触面積を小さくできる。そのため、上記(1)、(2)及び(3)の関係と相まって、インク受容層間でのインク中の水分等の移動が起こりにくくなり、白モヤを低減させることが可能となる。算術平均粗さRaは、0.70 μm以上であることが好ましい。算術平均粗さRaは、0.50 μm以上であれば、特に上限はなく本発明の効果を達成することが可能であるが、記録後の画像濃度、画像品位の点からは、2.00 μm以下であることが好ましい。

40

【0023】

インク受容層の算術平均粗さの調整は、従来公知の方法で行えばよい。例えば、数平均

50

粒子径が1～20 μmの無機、有機粒子を添加する方法、インク受容層表面に微細な凹凸を彫刻する方法や、規則的、または不規則な形状の凹凸を有する支持体上にインク受容層を設ける方法等が挙げられる。凹凸を有する支持体上にインク受容層を設ける方法は、支持体表面に予め規則的または不規則な形状の型付け処理を行っておき、この上にインク受容層を設けることで、インク受容層表面に支持体と同様の形状の凹凸を持たせる方法である。この方法は、インク受容層が堅い多孔質皮膜である場合に好ましい。この方法に好ましく用いられる支持体は、両面をポリオレフィンで被覆された紙支持体である。予め、ポリオレフィン樹脂表面に凹凸を型付けする代表的な方法としては、支持体上に溶解したポリオレフィン樹脂を押し出しコーティングした後、型付けローラーに圧接して微細な凹凸の模様付けを行う方法が挙げられる。模様付けを行う方法には、溶解押し出しで得られる樹脂コート紙に室温付近でエンボシングカレンダー処理する方法や、ポリオレフィン樹脂の押し出しコーティング時にロール表面に模様を彫刻したクーリングロールを使用して冷却しながら凹凸を形成する方法がある。比較的弱い圧力で型付けすることができ、かつより正確で均質な型付けができる点で、後者が好ましい。予め凹凸を表面に設けた支持体にインク受容層用塗工液を塗工して得られる記録媒体の場合、支持体の表面の粗さはインク受容層の表面の凹凸の高低差より高くすることが必要である。従って、支持体のJIS B 0601に規定される中心線平均粗さRaは0.70 μm以上であることが好ましい。また、Raは0.90 μm以上であることがより好ましい。

【0024】

尚、本発明の記録媒体は、記録を行う為に付与するインクの色材が染料である場合に、より良好に白モヤの発生を抑制することができる。

【0025】

<支持体>

本発明で用いられる支持体としては、例えば、フィルム、キャストコート紙、バライタ紙、レジコート紙（両面がポリオレフィン等の樹脂で被覆された樹脂皮膜紙）等の紙類が好ましい。フィルムとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリ乳酸、ポリスチレン、ポリアセテート、ポリ塩化ビニル、酢酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート等の透明な熱可塑性樹脂フィルムが挙げられる。

【0026】

これら以外にも、適度なサイジングが施された紙である無サイズ紙やコート紙、無機物の充填若しくは微細な発泡により不透明化されたフィルムからなるシート状物質（合成紙等）を用いてもよい。また、ガラス又は金属等からなるシートを用いてもよい。さらに、支持体とインク受容層との接着強度を向上させるため、支持体の表面にコロナ放電処理や各種アンダーコート処理を施してもよい。

【0027】

これら支持体の中でも、インク受容層形成後の記録媒体の光沢感や、表面の凹凸形状を形成しやすい点から、レジコート紙を用いることが好ましい。

【0028】

<インク受容層>

本発明の記録媒体は、支持体の第一面側及び第二面側に、各々2層以上のインク受容層を有する。これらのインク受容層は顔料及びバインダーを含有する。

【0029】

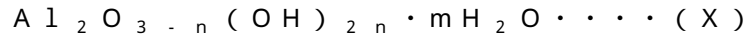
（顔料）

顔料としては、例えば以下の無機顔料や有機顔料が挙げられる。無機顔料としては、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、ケイ酸アルミニウム、珪藻土、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム。合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、アルミナ水和物、水酸化マグネシウム等が挙げられる。有機顔料としては、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン粒子、マイクロカプセル粒子、尿素樹脂粒子、メラミン樹脂粒子等が挙げられる。

顔料は、上記無機顔料、有機顔料の中から１種、又は必要に応じて選択された２種以上を組み合わせ用いることができる。

【００３０】

以上の顔料の中でも、画像の白モヤの発生を良好に抑制できる点で、アルミナ水和物を用いることが好ましい。アルミナ水和物としては、例えば、下記一般式（X）により表されるものを好適に利用できる。



（上記式中、 n は０、１、２又は３の何れかを表し、 m は０～１０、好ましくは０～５の範囲にある値を表す。但し、 m と n は同時に０にはならない。 $m\text{H}_2\text{O}$ は、多くの場合、結晶格子の形成に関与しない脱離可能な水相を表すものであるため、 m は整数又は整数でない値をとることができる。又、この種の材料を加熱すると m は０の値に達することがあり得る）。

【００３１】

アルミナ水和物の結晶構造としては、熱処理する温度に応じて、非晶質、キブサイト型、ペーサイト型の水酸化アルミニウムが知られており、アルミナ水和物、これらのうち、何れの結晶構造のものも使用可能である。これらの中でも、X線回折法による分析でペーサイト構造、又は非晶質を示すアルミナ水和物が好ましい。

【００３２】

また、アルミナ水和物は、インク受容層形成時の各インク受容層の細孔半径のピーク位置が、 7.0 nm 以上 13.0 nm 以下となるものを用いることが好ましい。インク受容層の細孔半径のピーク位置がこの範囲内にあることによって、優れたインク吸収性及び発色性を発揮することが可能となる。インク受容層の細孔半径のピーク位置が 7.0 nm よりも小さいと、インク吸収性が不足して、アルミナ水和物に対するバインダーの量を調整したとしても、十分なインク吸収性が得ることができない場合がある。特に、最外層のインク受容層に隣接するインク受容層において、細孔半径のピークが 7.0 nm よりも小さいと、インク吸収性が不十分になりやすい傾向がある。

【００３３】

一方、インク受容層の細孔半径のピーク位置が 13.0 nm よりも大きくなると、インク受容層のヘイズが大きくなり、良好な発色性が得られない場合がある。特に最外層のインク受容層において、細孔半径のピークが 13.0 nm よりも大きいと、記録後にインク中の発色成分が存在する層のヘイズが大きくなり、良好な発色性が得られにくい傾向がある。

【００３４】

各インク受容層の細孔容積は、インク吸収性の点から 0.50 ml/g 以上であることが好ましい。さらに、インク受容層の細孔半径として、 25.0 nm 以上の細孔が実質的に存在しないことが好ましい。 25.0 nm 以上の細孔が存在する場合には、インク受容層のヘイズが大きくなり、良好な発色性が得られない場合がある。

【００３５】

尚、本発明における細孔半径のピーク位置及び細孔容積とは、記録媒体を窒素吸着脱離法によって測定した、窒素ガスの吸着脱離等温線よりBJH（Barrett-Joyner-Halenda）法を用いて求めた値である。記録媒体を窒素吸着脱離法にて測定する場合、インク受容層以外の部分（支持体、樹脂被膜層等）でも測定が行われることとなるが、インク受容層以外の部分は、窒素吸着脱離法で一般的に測定可能な $1\sim100\text{ nm}$ の範囲に実質的に細孔を持っていない。このため、記録媒体全体を窒素吸着脱離法で測定した場合には、インク受容層の平均細孔半径を測定していることと実質的に同じとなる。このことは、例えば主としてパルプからなる支持体や、主としてパルプからなる支持体の両面を樹脂で被覆したレジコート紙の細孔分布を、窒素吸着脱離法で測定した場合に、 $1\sim100\text{ nm}$ の間に実質的に細孔を有していないことから明らかである。

【００３６】

尚、本発明の記録媒体は、第一面側、第二面側のいずれの面においても２層以上のイン

10

20

30

40

50

ク受容層を有する。各層の細孔半径のピーク位置及び細孔容積は、支持体に各層を形成したものを層の種類毎に用意し、上述の窒素吸着脱離法によって測定する。

【0037】

各層に2つ以上の細孔半径のピークが存在する場合には、各々の層のピークの極大値の中で最大を示す位置をそれぞれ A_1 、 A_2 、 B_1 、 B_2 とし、上記(1)、(2)及び(3)の関係を満たせばよい。

【0038】

インク受容層形成時に、上述のようなアルミナ水和物の細孔半径を得るためには、BET法によるBET比表面積が、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるアルミナ水和物を用いることが好ましい。より好ましくは $125\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。また、 $175\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。尚、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。このBET法では、通常、吸着気体として窒素ガスが用いられ、吸着量を被吸着気体の圧又は容積の変化から測定する方法が最も多く用いられる。この際、多分子吸着の等温線を表すものとして最も著名なものは、Brunauer、Emmett、Tellerの式であって、BET式と呼ばれ比表面積決定に広く用いられている。上記BET法では、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ることにより比表面積が得られる。BET法では、窒素吸着脱離法の測定において、ある相対圧力における吸着量の関係を数点測定し、最小二乗法によりそのプロットの傾き、切片を求めることで比表面積を導き出す。このため、測定の精度を上げるためには、相対圧力と吸着量の関係は少なくとも5点測定しておくことが好ましく、より好ましくは10点以上である。

【0039】

また、アルミナ水和物は、平板状で、平均アスペクト比が3.0以上10以下、平板面の縦横比が0.60以上1.0以下であるものが好ましい。尚、アスペクト比は、特公平5-16015号公報に記載された方法により求めることができる。即ち、アスペクト比は、粒子の(厚さ)に対する(直径)の比で示される。ここで「直径」とは、アルミナ水和物を顕微鏡又は電子顕微鏡で観察したときの粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径(円相当径)を示す。また、平板面の縦横比は、アスペクト比と同様に、粒子を顕微鏡で観察した場合の、平板面の最小値を示す直径と、最大値を示す直径の比を示す。

【0040】

アスペクト比が上記範囲外となるアルミナ水和物を使用した場合、形成したインク受容層の細孔分布範囲が狭くなる場合がある。このため、アルミナ水和物の粒子径を揃えて製造するのが困難になる場合がある。また、同様に、縦横比が上記範囲外のものを使用した場合も、インク受容層の細孔径分布が狭くなる。

【0041】

アルミナ水和物には、繊維状と、繊維状でない形状のものがあることが知られている。本発明者の知見によれば、同じアルミナ水和物であっても、平板状のアルミナ水和物の方が、繊維状のアルミナ水和物よりも分散性がよい。また、繊維状のアルミナ水和物は、塗工時に支持体の表面に対して平行に配向し形成される細孔が小さくなって、インク受容層のインク吸収性が小さくなることがある。これに対して、平板状のアルミナ水和物は、塗工により配向する傾向が小さく形成されるインク受容層の細孔の大きさやインク吸収性へ影響を及ぼしにくい。このため、平板状のアルミナ水和物を用いることが好ましい。

【0042】

(バインダー)

本発明で用いられるバインダーとしては、例えば、以下のものが挙げられる。即ち、酸化澱粉、エーテル化澱粉、リン酸エステル化澱粉等の澱粉誘導体。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等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又はその誘導体。ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体等の共役重合体ラテックス。アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの重合体等のアクリ

10

20

30

40

50

ル系重合体ラテックス。エチレン - 酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス。上記の各種重合体のカルボキシル基等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。カチオン基を用いて上記各種重合体をカチオン化したもの、カチオン性界面活性剤を用いて上記各種重合体の表面をカチオン化したもの。カチオン性ポリビニルアルコールで上記各種重合体を重合し、重合体の表面にポリビニルアルコールを分布させたもの。カチオン性コロイド粒子の懸濁分散液中で上記各種重合体の重合を行い、重合体の表面にカチオン性コロイド粒子を分布させたもの。メラミン樹脂、尿素樹脂等の熱硬化合成樹脂等の水性バインダー。ポリメチルメタクリレート等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又は共重合体樹脂。ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル - 酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルブチラル、アルキッド樹脂等の合成樹脂系バインダー。

10

【0043】

これらのバインダーは、単独で、又は複数種を混合して用いることができる。中でも最も好ましいバインダーとして、ポリビニルアルコールが挙げられる。ポリビニルアルコールの中でも、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られる通常のポリビニルアルコールが好ましい。ポリビニルアルコールは、平均重合度が1500以上のものが好ましく用いられる。中でも、平均重合度が2000以上5000以下のものがより好ましい。また、ケン化度は80以上100以下のものが好ましく、85以上100以下のものがより好ましい。

【0044】

また、この他に、末端をカチオン変性したポリビニルアルコールや、アニオン性基を有するアニオン変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールを使用することができる。

20

【0045】

インク受容層中の、バインダーと顔料との質量比は、バインダー / 顔料が1 / 10以上10 / 1以下であることが好ましい。さらに、バインダー / 顔料が1 / 5以上5 / 1以下であることがより好ましい。

【0046】

(その他の材料)

本発明では、必要に応じて、インク受容層が下記の材料を含有してもよい。

【0047】

例えば、インク受容層には、ホウ酸及びホウ酸塩の少なくとも一方を含有してもよい。ホウ酸及びホウ酸塩を添加することにより、インク受容層内でのクラックの発生を抑制することができる。ホウ酸としては、オルトホウ酸(H_3BO_3)、メタホウ酸、次ホウ酸等が挙げられる。ホウ酸塩は、上記ホウ酸の水溶性の塩であることが好ましい。具体的には、下記のホウ酸のアルカリ土類金属塩等を挙げることができる。ホウ酸のナトリウム塩($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等)、ホウ酸のカリウム塩($\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 KBO_2 等)等のアルカリ金属塩。ホウ酸のアンモニウム塩($\text{NH}_4\text{B}_4\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4BO_2 等)。ホウ酸のマグネシウム塩やカルシウム塩。これらのホウ酸等の中でも、塗工液の経時安定性と、クラック発生の抑制効果の点からオルトホウ酸を用いることが好ましい。また、ホウ酸等の使用量としては、上層、下層中のバインダーに対して、ホウ酸固形分10質量%以上50.0質量%以下の範囲で用いることが好ましい。上記範囲を超えると塗工液の経時安定性が低下する場合がある。すなわち、インク吸収性記録媒体を生産する際、塗工液を長時間に渡って使用することとなり、ホウ酸の含有量が多いとその間に塗工液の粘度の上昇や、ゲル化物の発生が起こる場合がある。このため、塗工液の交換やコーターヘッドの清掃等を頻繁に行なうことが必要となり、生産性が著しく低下してしまう。更に、上記範囲を超えると、インク受容層に均質で良好な光沢面が得られない場合がある。尚、ホウ酸等の使用量が上記範囲内であっても、製造条件等によっては、インク受容層内にクラックが発生する場合があるため、適当な使用量の範囲を選択する必要がある。

30

40

【0048】

50

この他に、インク受容層は、染料定着剤として、カチオンポリマーに代表されるカチオン性物質を含有してもよい。カチオンポリマーは、特に、インク受容層中でのマゼンタ染料の染着性を向上させ、アントラピリドン系及びキナクリドン系に代表されるマゼンタ染料の高温多湿下でのインクの滲み出し（マイグレーション）を抑制することができる。

【0049】

インク受容層形成用の塗工液中には、pH調整剤として、例えば、下記の酸又は塩を適宜添加してもよい。即ち、蟻酸、酢酸、グリコール酸、シュウ酸、プロピオン酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、グルタル酸、グルコン酸、乳酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、ピメリン酸、スベリン酸、メタンスルホン酸。塩酸、硝酸、燐酸等の無機酸。上記酸の塩等である。アルミナ水和物を水中に分散させるためには、一塩基酸を用いることが好ましい。このため、上記pH調整剤の中でも、蟻酸、酢酸、グリコール酸、メタンスルホン酸等の有機酸や、塩酸、硝酸等を用いることが好ましい。また、その他の塗工液用の添加剤として、顔料分散剤、増粘剤、流動性改良剤、消泡剤、抑泡剤、界面活性剤、離型剤、浸透剤、着色顔料、着色染料を添加してもよい。また、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防黴剤、耐水化剤、硬化剤、耐候材料等を添加してもよい。

10

【0050】

<インク受容層用塗工液の塗工方法>

インク受容層を形成するための塗工液の塗工は、オンマシン、オフマシン等で、各種カーテンコーター、エクストルージョン方式を用いたコーター、スライドホッパー方式を用いたコーター等で行えばよい。塗工時には、塗工液の粘度調製等を目的として、塗工液を加温してもよく、コーターヘッドを加温してもよい。塗工後の塗工液の乾燥は、例えば、直線トンネル乾燥機、アーチドライヤー、エアループドライヤー、サインカーブエアフロートドライヤー等の熱風乾燥機を用いて行うことが好ましい。また、赤外線、加熱ドライヤー、マイクロ波等を利用した乾燥機等を、適宜、選択して用いてもよい。

20

【0051】

インク受容層の塗工量としては、インクの吸収性が満足できるものであれば特に制限はされないが、最外層のインク受容層の塗工量については、 10.0 g/m^2 以下であることが好ましい。最外層のインク受容層の塗工量が 10.0 g/m^2 以下であれば、インク受容層にインクが印刷された際に、インク中の水分等が、最外層のインク受容層に隣接したインク受容層に速やかに移動し、白モヤの発生を効果的に抑制することができる。

30

【実施例】

【0052】

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、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、以下に「部」または「%」とあるのは、特に断らない限り質量基準である。

【0053】

<記録媒体の製造方法>

(支持体の作成)

軽質炭酸カルシウム20部を、広葉樹晒クラフトパルプ100部のスラリー中に添加し、カチオン澱粉2部、無水アルケニルコハク酸系中性サイズ剤0.3部を添加し、十分に混合して抄紙原料とした。次に、長網多筒式抄紙機を用いて水分を10%まで乾燥させ、サイズプレスで酸化澱粉の7%溶液を両面で 4 g/m^2 塗工、乾燥し、水分7%まで乾燥させて坪量 120 g/m^2 の基紙を作成した。作成した基紙の表裏両方の面に、高密度ポリエチレン70部と低密度ポリエチレン20部からなる樹脂組成物を、 20.0 g/m^2 の塗工量となるように熔融押し出し塗布した。直後に、表面に種々の不規則の形状の凹凸を有するクーリングロールを使用して、冷却しながらポリエチレン表面に4種類の型付け処理を行った。型付けの違いは密度及び凹凸の高さを調整することで行った。このようにして、坪量 160 g/m^2 の支持体A、B、C、Dを作成した。

40

50

【0054】

各支持体の算術平均表面粗さ R_a を測定した。測定は、各支持体を測定に適した大きさに切り分け、SURFCOM 1500DX（東京精密製）を用い、JIS B0601に規定された方法を用いて行った。測定の結果、各支持体の算術平均表面粗さ R_a は、支持体Aが $0.59 \mu\text{m}$ 、支持体Bが $0.72 \mu\text{m}$ 、支持体Cが $0.95 \mu\text{m}$ 、支持体Dが $2.10 \mu\text{m}$ であった。

【0055】

（インク受容層用塗工液1の作成）

イオン交換水中314.7部に、無水酢酸2.0部を添加し、十分攪拌したのち、無機微粒子としてアルミナ水和物（Disperal HP18：SASOL製）を100部添加し、十分攪拌し、コロイダルゾルを得た。得られたコロイダルゾルをアルミナ水和物が22%となるように適宜イオン交換水で希釈し、コロイダルゾルを得た。

10

【0056】

一方、ポリビニルアルコール（PVA235、重合度：3500、ケン化度：88%：クラレ製）をイオン交換水中に溶解させて、固形分8.0%のポリビニルアルコール水溶液を得た。そして、得られたポリビニルアルコール溶液を、上記で調製したコロイダルゾルに、アルミナ水和物の固形分に対して、ポリビニルアルコール固形分換算（（バインダー）/（アルミナ水和物） $\times 100$ ）が10%となるように混合した。次に、3.0%ホウ酸水溶液を、アルミナ水和物の固形分に対してホウ酸固形分換算で1.5%となるように混合して、インク受容層用塗工液1を得た。

20

【0057】

（インク受容層用塗工液2の作成）

インク受容層用塗工液1の作成のアルミナ水和物（Disperal HP18）をアルミナ水和物（Disperal HP14：SASOL製）に変えた以外は、インク受容層用塗工液1の作成と同様にして、インク受容層用塗工液2を得た。

【0058】

（インク受容層用塗工液3の作成）

インク受容層用塗工液1の作成のアルミナ水和物（Disperal HP18）をアルミナ水和物（Disperal HP10：SASOL製）に変えた以外は、インク受容層用塗工液1の作成と同様にして、インク受容層用塗工液3を得た。

30

【0059】

（インク受容層用塗工液4の作成）

シリカ（A300：日本アエロジル製）100部、カチオンポリマー（シャロールDC902P：第一工業製薬製）4部を、固形分濃度が18%となるように水に分散し、さらに高圧ホモジナイザーで分散してシリカ分散液を得た。

【0060】

一方、ポリビニルアルコール（PVA235、重合度：3500、ケン化度：88%：クラレ製）をイオン交換水中に溶解させて、固形分8.0%のポリビニルアルコール水溶液を得た。そして、得られたポリビニルアルコール溶液を、上記で調製したコロイダルゾルに、シリカの固形分に対して、ポリビニルアルコール固形分換算（（バインダー）/（シリカ） $\times 100$ ）が15%となるように混合した。次に、3.0%ホウ酸水溶液を、シリカの固形分に対してホウ酸固形分換算で2.3%となるように混合して、インク受容層用塗工液4を得た。

40

【0061】

（インク受容層用塗工液5の作成）

前記インク受容層用塗工液2とインク受容層用塗工液3とを、Disperal HP14とDisperal HP10が固形分比で40：60となるように混合し、インク受容層用塗工液5を得た。

【0062】

（インク受容層用塗工液6の作成）

50

前記インク受容層用塗工液 1 とインク受容層用塗工液 2 とを、Disperal HP 18 と Disperal HP 14 が固形分比で 20 : 80 となるように混合し、インク受容層用塗工液 6 を得た。

【0063】

(インク受容層用塗工液 7 の作成)

前記インク受容層用塗工液 2 と、インク受容層用塗工液 3 とを、Disperal HP 14 と Disperal HP 10 が固形分比で 70 : 30 となるように混合し、インク受容層用塗工液 7 を得た。

【0064】

(インク受容層用塗工液 8 の作成)

前記インク受容層用塗工液 1 と、インク受容層用塗工液 2 とを、Disperal HP 18 と Disperal HP 14 が固形分比で 90 : 10 となるように混合し、インク受容層用塗工液 8 を得た。

【0065】

(インク受容層用塗工液 9 の作成)

前記インク受容層用塗工液 1 と、インク受容層用塗工液 2 とを、Disperal HP 18 と Disperal HP 14 が固形分比で 70 : 30 となるように混合し、インク受容層用塗工液 9 を得た。

【0066】

(インク受容層用塗工液 10 の作成)

前記インク受容層用塗工液 2 と、インク受容層用塗工液 3 とを、Disperal HP 14 と Disperal HP 10 が固形分比で 80 : 20 となるように混合し、インク受容層用塗工液 10 を得た。

【0067】

(インク受容層用塗工液 11 の作成)

前記インク受容層用塗工液 1 と、インク受容層用塗工液 2 とを、Disperal HP 18 と Disperal HP 14 が固形分比で 60 : 40 となるように混合し、インク受容層用塗工液 11 を得た。

【0068】

< 細孔半径のピーク位置の測定 >

支持体 A の第一面 (表面) 側に、各々のインク受容層用塗工液を乾燥後の塗工量が 30.0 g/m^2 となるように塗布した。塗工液の塗工は、スライドダイを用いて 40 で行った。次に、これを 60 で乾燥して、細孔半径のピーク位置測定用の記録媒体を作成した。作成した記録媒体のインク受容層の細孔半径のピーク位置を、下記の装置を用いて測定した。

・細孔半径の測定：自動比表面積 / 細孔分布測定装置 TriStar 3000 (島津製作所製)

・サンプル前処理：バキュープレッブ 061 (島津製作所製)

記録媒体を $5.0 \times 10.0 \text{ cm}$ のサイズに断裁した後、これを細孔半径測定用の 3 / 8 in セルに入る大きさに切り分けた。この後、断裁した記録媒体をセルに投入し、バキュープレッブ 061 を用いて、80 に加熱しながら 20 millitorr 以下になるまで脱気乾燥を行った。脱気乾燥を行ったサンプルを、TriStar 3000 を用いて、窒素吸着脱離法により細孔径分布の測定を行った。測定後、得られた窒素脱離側のデータを用いて、最終的に細孔半径のピーク位置の値を得た。測定結果を表 1 に示す。

【0069】

10

20

30

40

【表 1】

表1

塗工液	細孔半径のピーク位置(nm)
1	13.0
2	10.0
3	7.0
4	12.0
5	8.2
6	10.6
7	9.1
8	12.7
9	12.1
10	9.4
11	11.8

10

【0070】

20

(実施例1)

支持体Cの第一面側(表面側)に、塗工液3を乾燥後の塗工量が 30.0 g/m^2 になるように塗工し、60 で乾燥を行い、第一面側下層となるインク受容層を設けた。次に、支持体Cの第二面側(裏面側)に、塗工液3を乾燥後の塗工量が 30.0 g/m^2 になるように塗工し、60 で乾燥を行い、第二面側下層となるインク受容層を設けた。

【0071】

次に、第一面側に作成したインク受容層上に、塗工液1を乾燥後の塗工量が 10.0 g/m^2 になるように塗工し、60 で乾燥を行い、第一面側上層となるインク受容層を設けた。また、第二面側に作成したインク受容層上に、塗工液1を乾燥後の塗工量が 10.0 g/m^2 となるように塗工し、60 で乾燥を行い、第二面側上層となるインク受容層を設けた。このようにして、記録媒体1を得た。尚、各塗工液の塗工は、スライドダイを用いて40 で行った。

30

【0072】

(実施例2～25)

支持体の種類、塗工液の種類及び塗工量を表2に示した通りにした以外は実施例1と同様にして、記録媒体2～25を得た。

【0073】

(比較例1～4)

支持体の種類、塗工液の種類及び塗工量を表2に示した通りにした以外は実施例1と同様にして記録媒体26～29を得た。

40

【0074】

表2において、第一面側及び第二面側表面の算術平均粗さの測定は、SURFCOM 1500DX(東京精密製)を用い、作成した記録媒体を測定に適した大きさに切り分け、JIS B0601に規定された方法により行った。

【0075】

<評価>

製造した記録媒体1～29に対して、以下の評価を行った。

【0076】

まず、同じ種類の記録媒体を2枚用意した。次に、このうち一方の記録媒体の第一面側に、インクジェットプリンター(iP8600:キヤノン製)を用い、スーパーフォトペ

50

ーパーモードで下記画像 1 を記録した。次に、他方の記録媒体の第二面側に、インクジェットプリンター（i P 8 6 0 0 : キヤノン製）を用い、スーパーフォトペーパーモードで下記画像 2 を記録した。インクは、いずれも B C I - 7 E（染料インク：キヤノン製）を用いた。

- ・画像 1 : 1 5 c m × 1 5 c m の領域を、P h o t o S h o p 7 . 0 の R G B モードで、 $(R, G, B) = (0, 0, 0)$ で塗りつぶした画像。
 - ・画像 2 : 5 c m × 5 c m の領域を、P h o t o S h o p 7 . 0 の R G B モードで、 $(R, G, B) = (255, 255, 0)$ で塗りつぶした画像。
- 【 0 0 7 7 】

記録後、3 0 分間、2 3 、 6 0 % R H の環境下で乾燥した。さらに乾燥後、2 枚の記録媒体の印字面（インク受容層）を、画像 1 と画像 2 が重なるように重ね合わせ、2 4 時間保管した。2 4 時間保管後、画像 1 における白モヤの発生に関して、下記基準で目視にて評価した。結果は表 2 に示す。

- 4 : 白モヤは発生していない。
 3 : 白モヤがかすかに発生している。
 2 : 白モヤがある程度発生している。
 1 : 白モヤがかなり発生している。

【 0 0 7 8 】

【表 2】

表 2

	記録媒体	支持体	塗工								細孔半径のピーク位置				算術平均粗さ		白モヤ抑制
			第一面側				第二面側				第一面側		第二面側		Ra		
			上層		下層		上層		下層		上層	下層	上層	下層			
			塗工液	塗工量 (g/m ²)	塗工液	塗工量 (g/m ²)	塗工液	塗工量 (g/m ²)	塗工液	塗工量 (g/m ²)	ピーク位置 A ₁ (nm)	ピーク位置 A ₂ (nm)	ピーク位置 B ₁ (nm)	ピーク位置 B ₂ (nm)		第一面側表面 (μm)	
実施例1	1	C	1	100	3	300	1	100	3	300	130	70	130	70	0.75	0.74	4
実施例2	2	C	1	120	3	280	1	120	3	280	130	70	130	70	0.71	0.72	4
実施例3	3	C	1	100	3	300	7	100	3	300	130	70	121	70	0.74	0.72	4
実施例4	4	B	1	100	3	300	1	100	3	300	130	70	130	70	0.51	0.53	4
実施例5	5	D	1	100	3	300	1	100	3	300	130	70	130	70	1.92	1.90	4
実施例6	6	C	1	120	3	280	8	120	3	280	130	70	127	70	0.72	0.74	4
実施例7	7	C	1	120	3	280	9	120	3	280	130	70	121	70	0.73	0.72	3
実施例8	8	C	2	100	3	300	2	100	3	300	100	70	100	70	0.73	0.74	4
実施例9	9	C	2	120	3	280	2	120	3	280	100	70	100	70	0.71	0.72	3
実施例10	10	B	2	100	3	300	2	100	3	300	100	70	100	70	0.54	0.54	3
実施例11	11	C	2	100	3	300	10	100	3	300	100	70	94	70	0.74	0.72	3
実施例12	12	C	2	120	3	280	10	120	3	280	100	70	94	70	0.76	0.75	2
実施例13	13	C	2	100	5	300	2	100	5	300	100	82	100	82	0.70	0.72	3
実施例14	14	C	2	120	5	280	2	120	5	280	100	82	100	82	0.74	0.73	2
実施例15	15	C	4	100	6	300	4	100	6	300	120	106	120	106	0.75	0.74	2
実施例16	16	C	4	120	6	280	4	120	6	280	120	106	120	106	0.72	0.75	2
実施例17	17	C	2	100	5	300	7	100	5	300	100	82	91	82	0.74	0.72	2
実施例18	18	C	2	120	5	280	7	120	5	280	100	82	91	82	0.71	0.72	2
実施例19	19	B	2	120	5	280	7	120	5	280	100	82	91	82	0.52	0.55	2
実施例20	20	C	4	100	3	300	4	100	3	300	120	70	120	70	0.76	0.73	4
実施例21	21	C	4	120	3	280	4	120	3	280	120	70	120	70	0.72	0.72	3
実施例22	22	C	4	100	7	300	4	100	7	300	120	91	120	91	0.72	0.74	3
実施例23	23	C	4	120	7	280	4	120	7	280	120	91	120	91	0.73	0.71	2
実施例24	24	C	1	100	3	300	1	120	3	300	130	70	130	70	0.74	0.71	4
実施例25	25	C	2	80	3	320	2	80	3	320	100	70	100	70	0.72	0.70	4
比較例1	26	C	1	100	1	300	1	100	1	300	130	130	130	130	0.71	0.72	1
比較例2	27	C	1	100	3	300	11	100	3	300	130	70	118	70	0.75	0.72	1
比較例3	28	A	1	100	3	300	1	100	3	300	130	70	130	70	0.41	0.42	1
比較例4	29	C	5	100	2	300	5	100	2	300	82	100	82	100	0.72	0.73	1

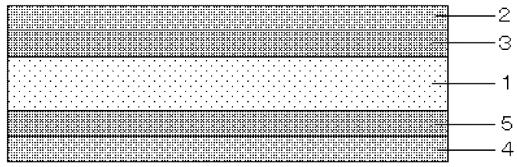
【 0 0 7 9 】

表 2 から、実施例 1 ~ 2 5 の記録媒体は、インク受容層同士を重ねた場合であっても、白モヤの発生が抑制されていることが分かる。

【 0 0 8 0 】

一方、比較例 1 及び 4 の記録媒体は、 $A_1 > A_2$ 及び $B_1 > B_2$ となっておらず、白モヤが発生していることが分かる。比較例 2 の記録媒体は、 $|A_1 - B_1| \leq 1.0$ となっておらず、白モヤが発生していることが分かる。比較例 3 の記録媒体は、第一面側の最外層のインク受容層及び該第二面側の最外層のインク受容層の算術平均粗さ Ra が 0 . 5 μ m 以上となっておらず、白モヤが発生していることが分かる。

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 田中 考利
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

審査官 倉持 俊輔

(56)参考文献 特開2006-159755(JP,A)
特開2005-138403(JP,A)
特開2010-149463(JP,A)
特開2009-125952(JP,A)
特開2006-247980(JP,A)
特開2003-159861(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B41M 5/00, 5/50, 5/52